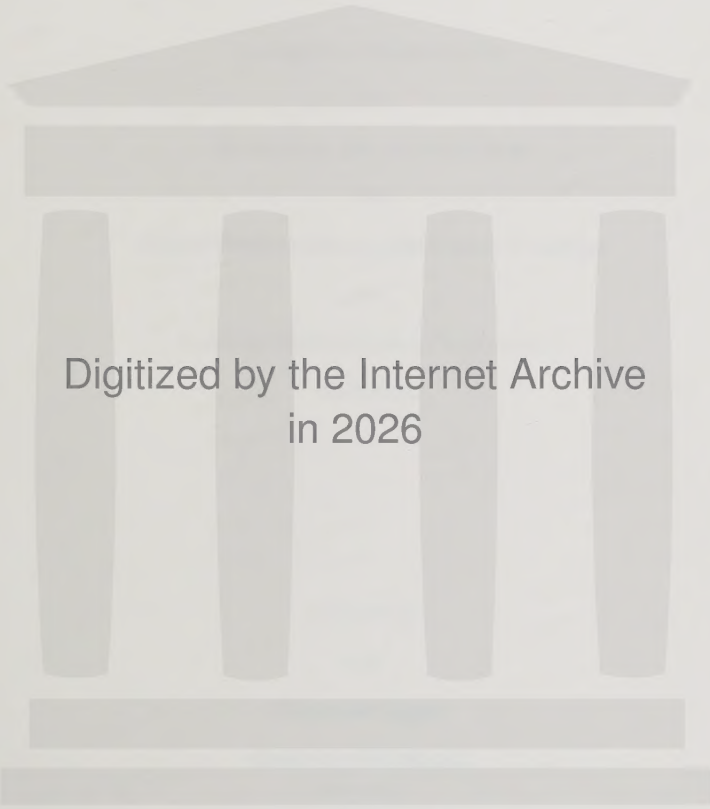


Über Darstellung und Eigenschaften einiger
Metall-Triphenylzinn-Verbindungen
 $M(\text{SnPh}_3)_n$

Raimund Egger

1961



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Über Darstellung und Eigenschaften einiger
Metall-Triphenylzinn-Verbindungen $M(\text{SnPh}_3)_n$

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt

von

Raimund Egger

Neustadt/Waldnaab

1961



Berichterstatter: Prof. Dr. -Ing. Dr. rer. nat. h. c. Egon Wiberg
Tag der mündlichen Prüfung: 21. 6. 61

Druck: Steinbauer u. Rau, München 2

Meinen Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juni 1959 bis Dezember 1960 im Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Dr.h.c. E. Wiberg durchgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr.rer.nat.h.c. Egon Wiberg,

möchte ich für seine wohlwollende Förderung und Unterstützung der Arbeit aufs herzlichste danken.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1 <u>Problemstellung und Einführung in die Literatur</u>	1
2 <u>Beschreibung der Ergebnisse</u>	2
21 <u>Darstellung von Metall-Zinn-Verbindungen $M(SnPh_3)_n$ aus Triphenyl-</u> <u>zinnchlorid Ph_3SnCl und Metalle M</u>	2
211 Triphenylzinn-natrium	2
212 Triphenylzinn-kalium	4
213 Bis(triphenylzinn)-calcium	5
214 Bis(triphenylzinn)-strontium	6
215 Bis(triphenylzinn)-barium	7
216 Zusammenfassung von Abschnitt 21	8
22 <u>Darstellung von Metall-Zinn-Verbindungen $M(SnPh_3)_n$ aus Triphenyl-</u> <u>zinn-kalium Ph_3SnK und Metallchloriden MCl_n</u>	8
221 Bis(triphenylzinn)-zink	8
222 Bis(triphenylzinn)-cadmium	9
223 Bis(triphenylzinn)-quecksilber	10
224 Bis(triphenylzinn)-biscyclopentadienyl-titan	10
225 Zusammenfassung von Abschnitt 22	11
23 <u>Eigenschaften der Metall-Zinn-Verbindungen $M(SnPh_3)_n$</u>	11
231 Farbe und Bindungsverhältnisse	11
232 Löslichkeit	12
233 Thermisches Verhalten	13
234 Verhalten gegen Luft	16
235 Verhalten gegen protonenaktive Agentien	17
236 Zusammenfassung von Abschnitt 23	19
3 <u>Beschreibung der Versuche</u>	20
31 <u>Allgemeines</u>	20
311 Apparatur	20
312 Ausgangsstoffe	21
313 Reaktionsmedien	23

32 Darstellung von Metall-Zinn-Verbindungen $M(\text{SnPh}_3)_n$ aus Tri-phenylzinnchlorid Ph_3SnCl und Metallen M	23
321 Darstellung von Triphenylzinn-natrium	23
<u>Versuch 1:</u> Umsetzung von Triphenylzinnchlorid mit Natriummetall im Molverhältnis 1:2	23
<u>Versuch 2:</u> Umsetzung von Triphenylzinnchlorid mit Natriummetall im Molverhältnis 1:1	26
<u>Versuch 3:</u> Umsetzung von Hexaphenyldistannan mit Natriummetall im Molverhältnis 1:2	28
322 Darstellung von Triphenylzinn-kalium	29
<u>Versuch 4:</u> Umsetzung von Triphenylzinnchlorid mit Kaliummetall im Molverhältnis 1:2	29
<u>Versuch 5:</u> Umsetzung von Triphenylzinnchlorid mit Kaliummetall im Molverhältnis 1:1	31
<u>Versuch 6:</u> Umsetzung von Hexaphenyldistannan mit Kaliummetall im Molverhältnis 1:2	32
323 Darstellung von Bis(triphenylzinn)-calcium	33
<u>Versuch 7:</u> Umsetzung von Triphenylzinnchlorid mit Calciummetall im Molverhältnis 1:1	33
<u>Versuch 8:</u> Umsetzung von Triphenylzinnchlorid mit Calciummetall im Molverhältnis 2:1	34
<u>Versuch 9:</u> Umsetzung von Hexaphenyldistannan mit Calciummetall im Molverhältnis 1:1	35
324 Darstellung von Bis(triphenylzinn)-strontium	36
<u>Versuch 10:</u> Umsetzung von Triphenylzinnchlorid mit Strontiummetall im Molverhältnis 1:1	36
<u>Versuch 11:</u> Umsetzung von Triphenylzinnchlorid mit Strontiummetall im Molverhältnis 2:1	37
<u>Versuch 12:</u> Umsetzung von Hexaphenyldistannan mit Strontiummetall im Molverhältnis 1:1	38
325 Darstellung von Bis(triphenylzinn)-barium	39
<u>Versuch 13:</u> Umsetzung von Triphenylzinnchlorid mit Bariummetall im Molverhältnis 1:1	39

Versuch 14:	Umsetzung von Triphenylzinnchlorid mit Barium-	
	metall im Molverhältnis 2:1	41
Versuch 15:	Umsetzung von Hexaphenyldistannan mit Barium-	
	metall im Molverhältnis 1:1	41
33	<u>Darstellung von Metall-Zinn-Verbindungen $M(SnPh_3)_n$ aus</u>	
	<u>Triphenylzinn-kalium Ph_3SnK und Metallchloriden MCl_2</u>	42
331	Darstellung von Bis(triphenylzinn)-zink	42
	<u>Versuch 16:</u> Umsetzung von Triphenylzinn-kalium mit Zink-	
	chlorid im Molverhältnis 2:1	42
332	Darstellung von Bis(triphenylzinn)-cadmium	44
	<u>Versuch 17:</u> Umsetzung von Triphenylzinn-kalium mit Cadmium-	
	chlorid im Molverhältnis 2:1	44
333	Darstellung von Bis(triphenylzinn)-quecksilber	46
	<u>Versuch 18:</u> Umsetzung von Triphenylzinn-kalium mit Queck-	
	silber(II)-chlorid im Molverhältnis 2:1	46
334	Darstellung von Bis(triphenylzinn)-biscyclopentadienyl-titan . .	47
	<u>Versuch 19:</u> Umsetzung von Triphenylzinn-kalium mit Bis-	
	cyclopentadienyl-titandichlorid im Molverhältnis	
	2:1	47
34	<u>Eigenschaften der Metall-Zinn-Verbindungen $M(SnPh_3)_n$</u>	48
341	Einwirkung von Luft auf die in flüssigem Ammoniak gelösten	
	Metall-Zinn-Verbindungen	48
	<u>Versuch 20:</u> Umsetzung von Triphenylzinn-kalium - gelöst in	
	flüssigem Ammoniak - mit Luft	48
	<u>Versuche 21-23:</u> Umsetzung von Bis(triphenylzinn)-calcium	
	(-strontium, -barium) - gelöst im flüssigen	
	Ammoniak - mit Luft	49
	<u>Versuch 24:</u> Umsetzung von Bis(triphenylzinn)-zink - gelöst in	
	flüssigem Ammoniak - mit Luft	51
342	Verhalten gegen protonenaktive Agentien	51
	<u>Versuch 25:</u> Umsetzung von Triphenylzinn-natrium mit Wasser	51
	<u>Versuch 26:</u> Umsetzung von Triphenylzinn-kalium mit Wasser .	52

	<u>Versuch 27:</u> Umsetzung von Bis(triphenylzinn)-calcium mit feuchtem Methanol	53
	<u>Versuch 28:</u> Umsetzung von Bis(triphenylzinn)-strontium mit feuchtem Methanol	54
	<u>Versuch 29:</u> Umsetzung von Bis(triphenylzinn)-barium mit feuchtem Methanol	54
	<u>Versuch 30:</u> Umsetzung von Bis(triphenylzinn)-zink mit feuchtem Methanol	55
	<u>Versuch 31:</u> Umsetzung von Triphenylzinn-kalium mit trockenem Chlorwasserstoff	55
343	Verhalten gegen Triphenylzinn-wasserstoff	56
	<u>Versuch 32:</u> Umsetzung von Triphenylzinn-kalium mit Triphenylzinn-wasserstoff	56
4	<u>Zusammenfassung</u>	58
41	<u>Darstellung von Metall-Triphenylzinn-Verbindungen</u>	58
42	<u>Eigenschaften der Metall-Triphenylzinn-Verbindungen</u>	59
5	<u>Ausblick</u>	61
6	<u>Literaturverzeichnis</u>	62

Problemstellung und Einführung in die Literatur

Nachdem es E. FRANKLAND ¹⁾ im Jahre 1853 gelungen war, ein Zinkdiäthyl $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ darzustellen, wurde in der Literatur eine grosse Fülle von Arbeiten über die Synthese von Stoffen mit Metall-Kohlenstoff-Bindung ("metallorganische Verbindungen") veröffentlicht.

Weniger zahlreiche Untersuchungen liegen über Verbindungen vor, bei denen das Metall an ein der Kohlenstoffgruppe angehörendes höheres Elementhomologe (Silicium, Germanium, Zinn, Blei) gebunden ist.

So stellen die Synthesen von Metallsilylen und -germanylen ein Arbeitsfeld dar, das zwar schon zur Charakterisierung einiger Verbindungen geführt hat, aber für die Zukunft noch weitere reiche Forschungsergebnisse erhoffen lässt.

Auch mit der Darstellung von Metall-Zinn-Verbindungen hat sich schon eine Reihe von Forschern befasst. Ein Zugang zu diesen Verbindungen lässt sich auf drei Wegen ermöglichen:

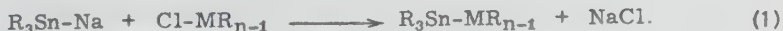
1. Ein am Zinn sitzender Rest X kann durch ein Metall M ersetzt werden. Als substituierbare Reste X wurden in der Literatur beschrieben: H, Cl, Br, J, Me und Me_3Sn (Me = Methyl).

So wurden aus den Hydriden SnH_4 und Me_2SnH_2 durch Umsetzung in flüssigem Ammoniak mit Natrium folgende Verbindungen dargestellt. H_3SnNa ²⁾, H_2SnNa_2 ²⁾ Me_2HSnNa ³⁾ und $\text{Me}_2\text{HSnNa}_2$ ³⁾.

Ebenfalls in flüssigem Ammoniak entstehen aus den entsprechenden Chloriden, Bromiden und Jodiden mit Lithium bzw. Natrium die Verbindungen Me_3SnNa ⁴⁾, Ph_3SnNa (Ph = Phenyl) ⁵⁾, Ph_2SnNa_2 ⁵⁾, Me_2SnNa_2 ⁶⁾, Ph_3SnLi ⁷⁾.

In THF (= Tetrahydrofuran) als Lösungsmittel soll aus $\text{Me}_3\text{Sn-SnMe}_3$ und Natrium-Kalium-Legierung die Verbindung Me_3SnK entstehen ⁸⁾.

2. Leicht zugängliche Metall-Zinn-Verbindungen können als Ausgangsmaterial für die Synthese schwerer zugänglicher Metall-Zinn-Verbindungen verwendet werden. Die Umsetzung läuft nach folgendem Schema ab:



M = n-wertiges Metall,

R = Alkyl- bzw. Arylrest.

In flüssigem Ammoniak oder anderen leichtsiedenden Aminen wurden so z. B. folgende Verbindungen dargestellt: $\text{Pr}_3\text{Sn-Sb}(\text{C}_7\text{H}_7\text{OH})_2$ ⁹⁾, $\text{Ät}_3\text{Sn-BiPh}_2$ ⁹⁾, $\text{Me}_3\text{Sn-PbPh}_3$ ⁹⁾, $\text{Me}_3\text{Sn-TlPh}_2$ ⁹⁾ (Pr = Propyl; Ät = Äthyl).

3. Die Verbindung $\text{Ph}_3\text{Sn-Li}$ wurde auch durch Addition von Ph-Li an Ph_2Sn in ätherischer Lösung gewonnen ⁷⁾. Statt Ph_2Sn kann auch SnCl_2 in die Reaktion eingesetzt werden, so dass die Phenylierung von SnCl_2 und die Addition von Ph-Li an das Phenylierungsprodukt Ph_2Sn in einem Arbeitsgang stattfindet ¹⁰⁾; auf einem dieser Methode analogen Wege wurden auch die Verbindungen $\text{Ät}_3\text{Sn-Li}$ ¹¹⁾ und $n\text{-Bu}_3\text{Sn-Li}$ ¹¹⁾ (Bu = Butyl) gewonnen.

Eine Isolierung der Metall-Zinn-Verbindung wurde für alle genannten Beispiele immer dann nicht durchgeführt, wenn flüssiges Ammoniak als Lösungsmittel verwendet worden war, da hier die Abtrennung der gesuchten Verbindung von dem mitentstandenen, in flüssigem Ammoniak ebenfalls löslichen Metallhalogenid Schwierigkeiten bereitete. In Substanz wurden bisher von den genannten Verbindungen nur H_3SnNa ²⁾, H_2SnNa_2 ²⁾, Me_2HSnNa ³⁾, Me_2SnNa_2 ³⁾, sowie das aus Ph_2Sn und PhLi bereitete Ph_3SnLi ⁷⁾ isoliert.

Die vorliegende Arbeit befasst sich nun mit der Beschreibung von zwei wirkamen Methoden zur Reindarstellung und Isolierung von Metall-Zinn-Verbindungen. Mit diesen Methoden gelang die Reindarstellung von Metall-Triphenylzinnverbindungen $\text{M}(\text{SnPh}_3)_n$, bei denen das Metall M ein Alkali-, Erdalkali- oder ein zweiwertiges Übergangsmetall war. Einige physikalische und chemische Eigenschaften der neugewonnenen Substanzen wurden ermittelt.

2. Beschreibung der Ergebnisse

21 Darstellung von Metall-Zinn-Verbindungen $\text{M}(\text{SnPh}_3)_n$ aus Triphenylzinnchlorid Ph_3SnCl und Metallen M

211 Darstellung von Triphenylzinn-natrium

2111 Reaktionsablauf

In eine Suspension von Triphenylzinnchlorid Ph_3SnCl in flüssigem Ammoniak wurde unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss portionsweise metallisches Natrium gegeben (Versuch 1). Am Verschwinden der blauen Farbe, die den Natrium-Lösungen in flüssigem Ammoniak eigentümlich ist, liess sich der Verbrauch an Natrium erkennen. Die Suspension wurde dabei zäher. Nachdem ein Molverhältnis 1 : 1 von Natrium : Triphenylzinnchlorid überschritten war, trat eine zunächst gelbe,

später rote Farbe auf. Die suspendierten Teilchen lösten sich, und bei einem Molverhältnis 2 : 1 von Natrium : Triphenylzinnchlorid war die Lösung intensiv rot gefärbt und klar. Ein Überschuss an Natrium erzeugte eine Blaufärbung.

Das Lösungsmittel wurde nun abgezogen und der gelbbraune Rückstand unter Luftausschluss mit trockenem THF bei 0°C behandelt. Vom verbleibenden Rückstand wurde abfiltriert. Das gelbe Filtrat wurde - stets bei 0°C (vgl. S. 14) - vom Lösungsmittel befreit. Es hinterblieb ein gelbes, amorphes Pulver; die Ausbeute an diesem Pulver betrug unter der Annahme, dass es sich um Ph_3SnNa handelte (s. unten), 96.2 %, bezogen auf das eingesetzte Ph_3SnCl .

2112 Identifizierung der Produkte

Der in THF nicht lösliche Rückstand löste sich in Wasser und bestand aus Natriumchlorid (Natrium und Chlorid wurden qualitativ nachgewiesen).

Das gelbe, amorphe Pulver enthielt C, H, Sn und Na, davon Natrium und Zinn im Molverhältnis 1 : 1, und zwar in einer Menge, die der Zusammensetzung $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnNa}$ entsprach. Eine Bestimmung des Molgewichtes war wegen des Fehlens eines für die kryoskopische oder ebullioskopische Methode geeigneten Lösungsmittels nicht möglich; in siedendem THF zersetzte sich die Substanz. Wegen der Analogie der chemischen Eigenschaften der Substanz mit denen der entsprechenden Kalium-Verbindung (s. 2122), deren Molgewicht gesichert ist, geht man jedoch wohl nicht fehl in der Annahme, dass es sich bei unserem Reaktionsprodukt um die monomere Verbindung Ph_3SnNa handelte.

Als gesamte Reaktionsgleichung ergibt sich:

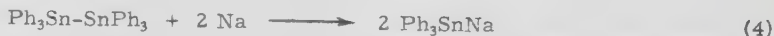


2113 Hexaphenyldistannan als Zwischenstufe

Die oben geschilderten Farberscheinungen bei der Reaktion von Ph_3SnCl mit Natrium geben wegen der auffallenden Besonderheit, dass eine Rotfärbung der zunächst farblosen Lösung erst beim genauen stöchiometrischen Molverhältnis 1 : 1 der Reaktionspartner auftritt, zu der Vermutung Anlass, dass eine definierte Zwischenstufe quantitativ gebildet wird. Eine äquimolare Reaktion zwischen Natrium und Ph_3SnCl wäre etwa die folgende:



Um das Auftreten von Hexaphenyldistannan als Zwischenstufe zu beweisen, wurde dieses nach Abbruch der Reaktion beim Molverhältnis 1 : 1 der Reaktionspartner isoliert und identifiziert (Versuch 2). Ausserdem wurde Hexaphenyldistannan mit Natrium im Molverhältnis 1 : 2 in flüssigem Ammoniak umgesetzt und dabei Ph_3SnNa nach der Gleichung



erhalten (Versuch 3). Die Addition von (3) und (4) ergibt (2).

212 Darstellung von Triphenylzinn-kalium

2121 Reaktionsablauf

Der Reaktionsablauf unterschied sich von dem bei der Natrium-Verbindung geschilderten nur dadurch, dass bei der Aufarbeitung der Reaktionslösung eine Kühlung auf 0°C nicht erforderlich war. Es wurde wieder ein gelbes, amorphes Pulver erhalten (Versuch 4), dessen Ausbeute sich - unter der Annahme, dass es sich um Ph_3SnK handelte (s. unten) - auf 97.7 % (bezogen auf eingesetztes Ph_3SnCl) belief.

2122 Identifizierung der Produkte

Der in THF unlösliche Rückstand war in Wasser löslich und enthielt Kalium und Chlorid, war also KCl .

Das gelbe, amorphe Pulver enthielt C, H, Sn und K. Die Zusammensetzung genügte der Formel Ph_3SnK . Als Molgewicht wurde ebullioskopisch in THF der Wert 373.7 gefunden (theoretisch 389.1). Es handelte sich also bei der Verbindung um monomeres Ph_3SnK .

Die Bildung des Produktes erfolgte nach folgender Gleichung:



2123 Hexaphenyldistannan als Zwischenstufe

Durch analoge Versuche wie bei der Natrium-Verbindung wurde Hexaphenyldistannan als Zwischenstufe bewiesen (Versuche 5 und 6):



Die Addition von (6) und (7) ergibt (5).

213 Darstellung von Bis(triphenylzinn)-calcium

2131 Reaktionsablauf

Es wurde wie bei der Natrium-Verbindung verfahren. Die Reaktion verlief nur dann mit brauchbarer Geschwindigkeit, wenn man die Temperatur des siedenden Ammoniaks (-33°C) als Reaktionstemperatur wählte. Während der Reaktion entstand ein Niederschlag von CaCl_2 , der in flüssigem Ammoniak schwer löslich ist; bei einem Molverhältnis von 1 : 2 von Calcium : Triphenylzinnchlorid, das der Bildung von Hexaphenyldistannan entspricht (s. unten), war die Lösung kaum noch rührbar. Das Ende der Reaktion liess sich durch die gleichen Farberscheinungen wie bei der Bereitung der Natrium-Verbindung erkennen. Nach der Aufarbeitung, die in der gleichen Weise und ebenfalls bei 0°C erfolgte, wie bei der Natrium-Verbindung, wurde ein gelbes, amorphes Pulver erhalten und zwar in einer Ausbeute von 97.7 %, bezogen auf Ph_3SnCl (vorrausgesetzt, dass es sich bei dem erhaltenen Pulver um $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{Ca}$ handelte).

2132 Identifizierung der Produkte

Der in THF unlösliche Anteil war in Wasser löslich und enthielt Calcium- und Chloridionen, bestand also aus CaCl_2 .

Das gelbe, amorphe Pulver enthielt C, H, Sn und Ca. Die quantitative Analyse der anorganischen Bestandteile ergab eine Zusammensetzung, die der Formel $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{Ca}$ entsprach.

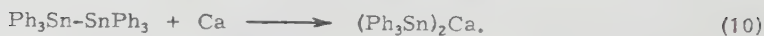
Die Bestimmung des Molgewichts scheiterte - wie bei der Natriumverbindung - am Fehlen eines passenden Lösungsmittels; in siedendem THF zersetzte sich die Substanz. Da aber im chemischen Verhalten der Substanz eine völlige Analogie zu dem für die Verbindung $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{Ba}$ gefundenem Verhalten bestand, ist wohl der Schluss gerechtfertigt, dass auch die Verbindung $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{Ca}$ - zumindest in Benzol- oder THF-Lösung - in monomerer Form vorliegt.

Als Bildungs-gleichung ergibt sich:



2133 Hexaphenyldistannan als Zwischenstufe

Durch Versuche, die den bei der Natrium-Verbindung analog verliefen, wurde das Auftreten von Hexaphenyldistannan als Zwischenstufe bei der Bildung von $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{Ca}$ bewiesen (Versuche 8 und 9).



Die Addition der Teilgleichungen (9) und (10) ergibt die Gesamtgleichung (8).

214 Darstellung von Bis(triphenylzinn)-strontium

2141 Reaktionsablauf

Der Reaktionsablauf war analog dem bei der Calciumverbindung geschilderten. Es wurde ebenfalls ein gelbes, amorphes Pulver erhalten (Versuch 10).

2142 Identifizierung der Produkte

Der in THF unlösliche Anteil war in Wasser löslich und enthielt Strontium und Chlorid, bestand also aus SrCl_2 .

Das gelbe amorphe Pulver enthielt C, H, Sn und Sr. Die quantitative Analyse der anorganischen Bestandteile ergab eine Zusammensetzung, die der Formel $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{Sr}$ entsprach.

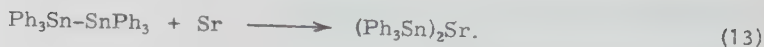
Die Bestimmung des Molgewichts scheiterte - wie bei der Calcium-Verbindung - am Fehlen eines passenden Lösungsmittels; in siedendem THF zersetzte sich die Substanz. Man kann aber aus den gleichen Gründen, die bei der Calcium-Verbindung erörtert wurden, annehmen, dass auch die Verbindung $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{Sr}$ - zumindest in Benzol- bzw. THF-Lösung - in monomerer Form vorliegt.

Die Bildung des Produkts erfolgte nach folgender Gleichung:



2143 Hexaphenyldistannan als Zwischenstufe

Durch analoge Versuche wie bei der Natrium-Verbindung wurde Hexaphenyldistannan als Zwischenstufe nachgewiesen (Versuche 11 und 12).



215 Darstellung von Bis(triphenylzinn)-barium

2151 Reaktionsablauf

Der Reaktionsablauf unterschied sich von dem bei der Calcium-Verbindung geschilderten nur dadurch, dass bei der Aufarbeitung eine Kühlung auf 0°C nicht nötig war. Es wurde ebenfalls ein gelbes, amorphes Pulver erhalten (Versuch 13), dessen Ausbeute sich - unter der Annahme, dass es sich um $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{Ba}$ handelte (s. unten) - auf 96,7% (bezogen auf eingesetztes Ph_3SnCl) belief.

2152 Identifizierung der Produkte

Der in THF unlösliche Rückstand löste sich in Wasser auf. Die wässrige Lösung enthielt Barium- und Chloridionen in Form von BaCl_2 .

Das gelbe, amorphe Pulver enthielt C, H, Sn und Ba. Die quantitative Analyse der anorganischen Bestandteile ergab eine Zusammensetzung, die der Formel $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{Ba}$ entsprach.

Als Molekulargewicht wurde ebullioskopisch in THF der Wert 818,7, kryoskopisch in Benzol der Wert 805,1 gefunden (theoretisch 837,4). Es handelte sich also bei der Verbindung um monomeres $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{Ba}$.

Als Bildungsgleichung ergibt sich:



2153 Hexaphenyldistannan als Zwischenstufe

Durch Versuche, die den bei der Natrium-Verbindung analog verliefen, wurde das Auftreten von Hexaphenyldistannan als Zwischenstufe bei der Bildung von $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{Ba}$ bewiesen (Versuche 14 und 15).



Die Addition der Teilgleichungen (15) und (16) ergibt die Gesamtgleichung (14).

216 Zusammenfassung von Abschnitt 21

Es wurde ein Verfahren beschrieben, das es gestattet, aus Triphenylzinnchlorid und den Metallen Natrium, Kalium, Calcium, Strontium oder Barium die entsprechenden Metall-Triphenylzinn-Verbindungen zu bereiten und in brauchbarer Reinheit als Festkörper zu isolieren.

22 Darstellung von Metall-Zinn-Verbindungen $M(\text{SnPh}_3)_n$ aus Triphenylzinnkalium Ph_3SnK und Metallchloriden MCl_n

221 Darstellung von Bis(triphenylzinn)-zink

2211 Reaktionsablauf

In eine Lösung von Triphenylzinnkalium in flüssigem Ammoniak wurde unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss portionsweise Zinkchlorid in fester Form gegeben und zwar im Molverhältnis 2 : 1 von Ph_3SnK zu ZnCl_2 (Versuch 16). Dabei fiel unter Aufsieden des Lösungsmittels ein gelber Niederschlag aus, und die zuerst rote Farbe des Lösungsmittels machte einer leuchtenden Gelbfärbung Platz.

Nach dem Abziehen des Lösungsmittels am HV, das erst nach Stunden beendet war, blieb ein gelber Körper zurück. Dieser wurde mit THF behandelt; die Filtration lieferte einen schwach hellgelb gefärbten Rückstand und eine gelbe Lösung. Das Filtrat wurde vom Lösungsmittel befreit; es hinterblieb eine glasig erstarrende, gelbe Substanz. Die Ausbeute an dieser Substanz - für eine Verbindung $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{Zn}$ berechnet - betrug 96% (bezogen auf die eingesetzte Menge an Ph_3SnK).

2212 Identifizierung der Produkte

Der hellgelbe Rückstand war wasserlöslich und enthielt Kalium- und Chloridionen, war also KCl .

Der gelbe Körper enthielt C, H, Sn und Zn. Die quantitative Bestimmung der anorganischen Bestandteile ergab eine Zusammensetzung, die der Formel $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{Zn}$ entsprach. Als Molekulargewicht ergab sich ebullioskopisch in THF der Wert 728,2 (theoretisch 765,4). Damit handelte es sich bei den entstandenen

Produkt um die monomere Verbindung $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{Zn}$.

Als Bildungsgleichung ergibt sich:



222 Darstellung von Bis(triphenylzinn)-cadmium

2221 Reaktionsablauf

Es wurde verfahren wie bei der Bereitung der Zink-Verbindung. Die Lösung und der ausgefallene Niederschlag hatten jedoch keine prächtig gelbe, sondern eine graugelbe Farbe (Versuch 17). Der THF-unlösliche Rückstand war dunkelgrau gefärbt. Beim Einengen des THF-löslichen Reaktionsanteils entstanden zunächst rhomboedrische Kristalle, die abfiltriert wurden. Nach der völligen Entfernung des Lösungsmittels hinterblieb eine schwach gelb gefärbte Substanz.

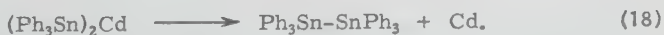
2222 Identifizierung der Produkte

Der THF-unlösliche Rückstand enthielt neben Kalium und Chlorid noch metallisches Cadmium.

Die rhomboedrischen Kristalle wurden durch die Mischschmelzpunktsprobe als Hexaphenyldistannan identifiziert.

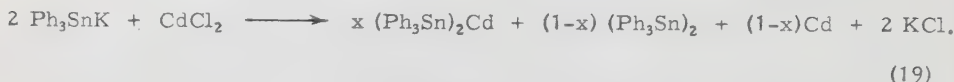
Das schwach gelb gefärbte Produkt enthielt C, H, Sn und Cd und zwar 6,39% Cd und 31,0% Sn, was einem Molverhältnis 2 : 0,436 von Zinn zu Cadmium entspricht. Eine stöchiometrisch definierte Verbindung lässt sich nicht errechnen. Die Substanz enthält noch Hexaphenyldistannan, dessen Abtrennung durch die eine durchgeführte Fraktionieroperation sicher nicht vollständig gelungen war. In Analogie zu der oben beschriebenen Zink-Verbindung ist es vernünftig, wenn man annimmt, dass im gelben Produkt neben Hexaphenyldistannan noch die Verbindung $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{Cd}$ enthalten war.

Die Anwesenheit von Cadmium im THF-unlöslichen Produkt sowie die Anwesenheit von Hexaphenyldistannan im THF-löslichen Produkt lässt sich nur so vernünftig deuten, dass die in flüssigem Ammoniak gebildete Verbindung $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{Cd}$ schon in der Ammoniaklösung zum Teil nach der Gleichung



zerfällt.

Als Gesamtreaktion ergibt sich unter Berücksichtigung des oben angegebenen Zerfalls folgende Reaktionsgleichung:



x bedeutet die Molzahl der nicht zerfallenen Cadmium-Verbindung.

223 Darstellung von Bis(triphenylzinn)-quecksilber

2231 Reaktionsablauf

In Analogie zu Versuch 16 wurden Triphenylzinn-kalium und Quecksilber(II)-chlorid im Molverhältnis 2 : 1 in flüssigem Ammoniak zur Reaktion gebracht (Versuch 18). Schon zu Beginn der Reaktion fiel ein schwarzer Niederschlag aus. Die nach Abziehen des Ammoniaks und Behandeln mit THF entstandene Lösung war farblos. Beim Entfernen des THF hinterblieben rhomboedrische Kristalle. Der in THF unlösliche Reaktionsrückstand war schwarz gefärbt.

2232 Identifizierung der Produkte

Das schwarze Produkt enthielt Kaliumchlorid und elementares Quecksilber.

Die rhomboedrischen Kristalle erwiesen sich durch Mischschmelzpunkt als Hexaphenyldistannan; es war - berechnet auf eingesetztes Triphenylzinn-kalium - in einer Ausbeute von 95 % angefallen.

Als Reaktionsgleichung ergibt sich hiermit:



Vermutlich tritt als instabile Zwischenstufe der Reaktion die Verbindung $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{Hg}$ auf.

224 Darstellung von Bis(triphenylzinn)-biscyclopentadienyl-titan

2241 Reaktionsablauf

In einer zu Umsetzung 16 völlig analogen Reaktionsweise wurde Triphenylzinn-kalium mit $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ in flüssigem Ammoniak im Molverhältnis 2 : 1 umgesetzt (Versuch 19). Die rote Lösung färbte sich dabei grün, und es entstand ein hellgrüner Niederschlag. Mit THF liess sich ein grüner Festkörper aus dem Ammoniak-Rückstand extrahieren. Die Ausbeute betrug - vorausgesetzt, dass es sich um eine Verbindung $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ handelte - 96 % (bezogen auf das eingesetzte

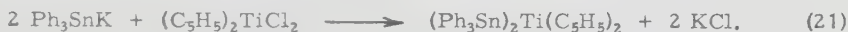
Ph_3SnK). Ein weisser Rückstand war in THF unlöslich.

2242 Identifizierung der Produkte

Der weisse Rückstand erwies sich als Kaliumchlorid.

Das grüne Produkt enthielt C, H, Sn und Ti. Die quantitative Bestimmung von Zinn und Titan ergab eine Zusammensetzung, die der Formel $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ entsprach.

Als Reaktionsgleichung darf man formulieren:



225 Zusammenfassung von Abschnitt 22

Es wurde ein Verfahren entwickelt, das es gestattet, aus der relativ leicht zugänglichen Verbindung Ph_3SnK mit ZnCl_2 bzw. $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ die Verbindungen $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{Zn}$ bzw. $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ darzustellen und in brauchbarer Reinheit als Festkörper zu isolieren. Die Methode scheint bei edleren Metallen als Zink und Titan zu versagen; so liess sich die entsprechende Cadmium-Verbindung nicht in Reinheit fassen, die Quecksilber-Verbindung war unzugänglich.

23 Eigenschaften der Metall-Zinn-Verbindungen $\text{M}(\text{SnPh}_3)_n$

231 Farbe und Bindungsverhältnisse

Die gewonnenen Verbindungen sind Festkörper von gelber Farbe, nur die Titan-Verbindung $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ist grün gefärbt. Die Lösungen in weniger polaren Lösungsmitteln, wie Benzol oder THF, weisen die gleiche Farbe auf wie die Festkörper. In dem stärker polaren Lösungsmittel Ammoniak dagegen war die Farbe der Alkali- bzw. Erdalkali-Zinn-Verbindungen intensiv rot, die Farbe der weniger gut in Ammoniak löslichen Zink-Zinn-Verbindung gelb. C. A. KRAUS et al ¹²⁾ haben die rote Farbe der Ph_3SnNa -Lösung in flüssigem Ammoniak schon beschrieben; auf Grund von Leitfähigkeitsmessungen haben sie nachgewiesen, dass Triphenylzinn-natrium in flüssigem Ammoniak in die Ionen Na^+ und Ph_3Sn^- dissoziiert. Die rote Farbe kann man deshalb - da Natriumionen farblos sind - als charakteristisch für das Ion Ph_3SnI^- ansehen.

Nach unserer Ansicht handelt es sich bei der Metall-Zinn-Bindung um eine kovalente Bindung mit beträchtlichem Ionencharakter. Der Ionencharakter wird

vor allem durch zwei Parameter bestimmt:

1. Der Ionencharakter nimmt mit zunehmender Elektropositivität zu. Nimmt man an, dass die Elektropositivität mit dem Redox-Normalpotential der Metalle parallel geht, so folgt für die von uns untersuchten Metalle (von Titan abgesehen) als Reihe abnehmender Elektropositivität: Ba, K, Sr, Ca, Na, Zn, Cd und Hg.
2. Der Ionencharakter nimmt mit dem Ionenradius und der Ionenwertigkeit des untersuchten Metalls zu, da kleine und hochgeladene Ionen stark polarisieren und starke Polarisation - also starkes Herüberziehen der Elektronenhülle des negativen Partners zum positiven Partner - einem hohen Anteil an Kovalenz gleichkommt. In der Reihenfolge abnehmender Ionenradien gilt für unsere Metalle (von $(C_5H_5)_2Ti^{++}$ abgesehen): Ba^+ , K^+ , Sr^{++} , Ca^{++} , Cd^{++} , Na^+ , Zn^{++} .

Wie man sieht, sollte die Zink-Zinn-Verbindung am wenigsten Ionencharakter aufweisen; dies stimmt mit dem oben geschilderten Farbverhalten überein: Die Zink-Zinn-Verbindung dissoziiert nicht gern in Ionen und wird daher von flüssigem Ammoniak nur schlecht und ohne Auftreten der roten Farbe des Ph_3Sn^- -Anions gelöst. Ähnliches gilt für die Cadmium-Verbindung, bei der allerdings wegen des leichten Zerfalls die Beobachtungen weniger scharf sind. Die anderen Metall-Zinn-Verbindungen sind genügend polar, um sich in flüssigem Ammoniak mit roter Farbe zu lösen.

Für das $(C_5H_5)_2Ti$ als "Pseudometall" ist kein Elektronegativitätswert und für das $(C_5H_5)_2Ti^{++}$ -Ion kein Ionenradius angegeben, doch geht man wohl nicht fehl mit der Vermutung, dass der $(C_5H_5)_2Ti$ -Rest noch bereitwilliger als das Zink Kovalenzen eingeht. Im Einklang damit löst sich die Verbindung $(Ph_3Sn)_2Ti(C_5H_5)_2$ schlecht in flüssigem Ammoniak und verändert auch nicht ihre Farbe. Die grüne Farbe der Verbindung lässt sich nicht ohne weiteres deuten; es sei darauf hingewiesen, dass diese Farbe auch als der Verbindung $(C_5H_5)_2Ti$ eigentümlich beschrieben wurde (A. K. FISCHER und G. WILKINSON ¹³⁾).

232 Löslichkeit

Die Triphenylzinn-Metall-Verbindungen sind in Dioxan und Petroläther nicht löslich. In Diäthyläther lösen sie sich nur wenig. In Benzol lösen sie sich ein wenig, die Barium- und Titan-Verbindung gut, die Kalium- und Natrium-Verbindung überhaupt nicht. Durchwegs sehr gut löslich sind die Verbindungen in THF. Spielend lösen sich die Verbindungen in flüssigem Ammoniak mit Ausnahme der Zink- und Titan-Verbindung.

233 Thermisches Verhalten

2331 Stabilität der festen Phasen

Beim Erhitzen unter Luftausschluss zerfallen die Metall-Zinn-Verbindungen in Metall, das an der Dunkelfärbung des Substanzgemisches oder - soweit möglich - auch an der Farbe seiner Lösung in flüssigem Ammoniak erkannt wird, und in Hexaphenyldistannan, das aus dem Zersetzungsgemisch bei 195°C/HV in langen Nadeln schmelzpunktsrein absublimiert:



Die Zersetzungstemperaturen der einzelnen Metall-Zinn-Verbindungen sind in der nachstehenden Tabelle zusammengefasst:

Verbindung	Zers.-Temp.
Ph_3SnNa	50- 70°C
Ph_3SnK	70- 80°C
$(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{Ca}$	60- 70°C
$(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{Sr}$	50- 60°C
$(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{Ba}$	70- 80°C
$(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{Zn}$	90-100°C
$(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	130-140°C

Bei Zimmertemperatur sind die Substanzen - solange man Luft fernhält - beständig. Die hohe Beständigkeit der Titan-Verbindung ist insofern bedauerlich, als wir bei ihrem Zerfall nach folgender Gleichung:



das in der Literatur ¹³⁾ nur kurz beschriebene Bis(cyclopentadienyl)-Titan $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}$ erwarteten. Diese Verbindung zerfällt aber ihrerseits schon bei 130°C ¹³⁾, so dass neben Titan nur ein hochpolymerer Kohlenwasserstoff erhalten wurde.

Eine zwingende Gesetzmässigkeit in der Reihenfolge der Zersetzungstemperaturen zeigt sich nicht. Es ist auffallend, dass am beständigsten diejenigen Ver-

bindungen sind, die am ausgeprägtesten den kovalenten Bindungscharakter aufweisen - also die Titan- und die Zink-Verbindung -, während dicht auf in der Beständigkeitsskala die am stärksten polare Verbindung - die Barium-Verbindung - folgt.

Vielleicht liegt dem Sachverhalt der folgende Zusammenhang zugrunde: Der Anteil an Coulombscher, polarer Bindungsenergie nimmt mit der Reihenfolge der Elektropositivität vom Zink zum Barium stark zu, der Anteil an quantenmechanischer Austauschenergie, also an kovalenter Bindungsenergie nimmt in dieser Reihenfolge stark ab. Bei der Addition dieser beiden Bindungsenergien könnte - mit Begriffen der analytischen Geometrie ausgedrückt - eine Kurve entstehen, die bei mittleren Abszissenwerten, also etwa bei den Elementen Calcium, Natrium usw. ein Minimum aufweist.

Vielleicht entspricht einem solchen Zusammenhang ein allgemeines Prinzip in der Chemie, z. B. der Chemie der Metalle-Kohlenstoff-Verbindungen: Hier sind - etwa im Falle der Alkylverbindungen - die stark kovalenten Verbindungen, wie HgR_2 , BeR_2 , BR_3 , als Grenzfall; CR_4 besonders beständig. Starke polare Verbindungen können hier nicht isoliert werden, weil Alkyl-Anionen ein noch wesentlich höheres Niveau an potentieller Energie besitzen, das heisst unbeständiger sind, als etwa die hier behandelten Triphenylzinn-Anionen. Untersuchenswert wäre die Beständigkeit von Verbindungen von Metallen mit einem günstigeren Kohlenstoff-Anion, wie etwa dem Triphenylmethyl-Anion. Vielleicht ist hier eine Cäsium-Verbindung als polarer Grenzfall ebenso beständig wie die Zink-Verbindung als stark kovalente Verbindung, während vielleicht Verbindungen wie die Calcium- oder die Natrium-Verbindung recht unbeständig sind.

2332 Stabilität der gelösten Phasen

Weniger beständig als die festen Metall-Zinn-Verbindungen sind deren Lösungen in THF. Der Zerfall in THF-Lösung äussert sich in einer Rotfärbung der gelben Lösungen (von der Titan-Zinn-Verbindung sei abgesehen). Die Rotfärbung wird von einer allmählichen Ausscheidung von Metall begleitet. Bei der Natrium-, Calcium- und Strontium-Verbindung tritt bei Zimmertemperatur die Rotfärbung schon nach wenigen Stunden ein, bei der Kalium-Verbindung erst nach Tagen, während sich die Zink- und Barium-Verbindung nicht verändert. In siedendem THF (64°C) zersetzt sich die Natrium-, Calcium- und Strontium-Verbindung schon nach wenigen Minuten (diese Zersetzung verhindert - wie schon erwähnt - die Molgewichtsbestimmung), die Kalium-Verbindung beginnt in siedendem THF nach

etwa 30 Minuten sich zu zersetzen, die Zink- und Barium-Verbindung erst nach einer Stunde. Die Reihenfolge der Metall-Zinn-Verbindungen bei der thermischen Zersetzung in THF ist mithin die gleiche wie bei der Zersetzung der festen Verbindungen.

2333 Hypothese zur Instabilität der Cadmium- und Quecksilber-Verbindung

Die eben besprochenen Verbindungen sind in flüssigem Ammoniak beständig, wie ihre Darstellung aus diesem Medium beweist. Die Cadmium- bzw. Quecksilber-Verbindung des Triphenylzinns ist aber, wie schon erwähnt wurde, nicht beständig.

Man würde - dem früher Gesagten zufolge - zunächst erwarten, dass diese Verbindungen einen stark kovalenten Charakter haben und beständig sein sollten. Wir deuten diesen Widerspruch folgendermassen:

Zweifellos ist es die Bindungsenergie der Metall-Zinn-Bindung, die die Aktivierungsenergie des thermischen Zerfalls darstellt; von ihr werden die früher besprochenen Zerfalleigenschaften diktiert. Die Thermodynamik der Zerfallsreaktion, also dessen freie Enthalpie, wird von der Bindungsenergie aber nicht allein bestimmt, sondern andere Energiegrössen wirken mitbestimmend, z.B. sicher auch das Redoxpotential der Metalle. Nun kann man sich vorstellen, dass bei der Temperatur des siedenden Ammoniaks die freien Zerfallsenthalpien der Quecksilber- und Cadmium-Verbindung - diktiert von der Lage des Redoxpotentials - negative, die der anderen Metall-Zinn-Verbindungen positive Grössen sind. Da während des Reaktionsablaufs heterogene Phasen im Spiel sind - in flüssigem Ammoniak unlösliches Hexaphenyldistannan, evtl. Metall oder Metall-Zinn-Verbindung (verwickelt sind die Verhältnisse wegen der nicht genau bekannten Löslichkeiten der festen Phasen) -, ist es wahrscheinlich, dass das Gleichgewicht einseitig verschoben wird. Unter Umständen ist die Gleichgewichtseinstellung - auch wegen der heterogenen Phasen - verzögert, was vielleicht die Isolierung der Cadmium-Verbindung in metastabiler Form ermöglicht hat.

In konsequenter Verfolgung des oben dargelegten Gedankengangs nehmen wir an, dass die Metall-Zinn-Verbindungen bei Zimmertemperatur oder kurz darüber thermodynamisch instabil sind. Lösungsmittelfrei, in fester Form, können sie in metastabiler Form vom Zerfall bewahrt werden, es sei denn, die thermische Aktivierungsschwelle wird überschritten. Lösungsmittel wie THF senken die Aktivierungsenergie des Zerfalls.

234 Verhalten gegen Luft

2341 Einwirkung von Luft bei Raumtemperatur

Mit Ausnahme der Titan-Verbindung reagieren alle anderen Metall-Zinn-Verbindungen in fester Form bei Raumtemperatur heftig mit Luft, wobei unter Feuererscheinung und unter Ausbildung weisser Nebel - vermutlich Zinndioxid-Nebel - eine schwarze, koksartige Masse hinterbleibt. Die exotherme Energie der Oxydation der Metall-Zinn-Bindung ist offenbar so gross, dass bei dieser unkontrollierten Verfahrensweise auch die Phenyl-Zinn-Bindungen zerstört werden und die Oxydation so bis zur Bildung von Zinndioxid, Metalloxid und nicht definierten, organischen Rückständen fortschreitet.

Die Verbindung $(C_5H_5)_2Ti(Ph_3Sn)_2$ wird an der Luft schnell rot. Das rote Produkt wurde noch nicht untersucht.

2342 Einwirkung von Luft auf die in flüssigem Ammoniak gelösten Substanzen

23421 In der Literatur beschriebener Versuch

R. F. CHAMBERS und P. C. SCHERER ⁵⁾ setzten Ph_3SnNa , in flüssigem Ammoniak gelöst, mit Luft um und erhielten beim Aufarbeiten mit feuchtem Benzol die Produkte $NaOH$, Ph_3SnOH , Ph_4Sn und Ph_2SnO . Das Auftreten von Ph_4Sn und Ph_2SnO konnte als Disproportionierungserscheinung gedeutet werden:



Es wurde gefunden, dass unabhängig dargestelltes Ph_3SnOH zu einer solchen Disproportionierung neigt.

23422 Eigene Versuche

Bei der Behandlung von Triphenylzinn-kalium in flüssigem Ammoniak mit Luft und der Aufarbeitung in nassem Benzol wurden folgende Substanzen erhalten (Versuch 20): KOH , Ph_3SnOH , Ph_4Sn und $Ph_3Sn-SnPh_3$. Ph_3SnOH konnte mit Äthanol aus dem Reaktionsgemisch abgetrennt werden. Im Hexaphenyldistannan-Rückstand waren noch geringe Mengen an Ph_4Sn enthalten, die durch fraktionierte Kristallisation aus benzolischer Lösung abgetrennt werden konnte. Ein Nachweis von Ph_2SnO gelang nicht.

Wir nehmen an, dass sich Hexaphenyldistannan nach dem Schema der Wurtz-Synthese gemäss folgender Gleichung gebildet hat:



Die Metall-Zinn-Verbindungen mit zweiwertigen Metallen liefern bei der Oxydation ihrer Lösungen in flüssigem Ammoniak mit Luft nach der Aufarbeitung mit nassem Benzol als Oxydationsprodukte nur Metallhydroxid und Hexaphenyldistannan (Versuche 21, 22, 23, 24).

Vermutlich ist die Hexaphenyldistannan-Bildung nur deshalb gegenüber der bei der Kalium-Verbindung beobachteten erleichtert, weil der der Wurtzschen Synthese analoge Reaktionsschritt intramolekular erfolgen kann:



M bedeutet Ca, Sr, Ba und Zn.

235 Verhalten gegen protonenaktive Agentien

2351 Vorbemerkung

G. WITTIG et al. ⁷⁾ fanden, dass Wasser auf festes $\text{Ph}_3\text{Sn-Li}$ nicht wie erwartet solvolytisch unter Bildung von Ph_3SnH und LiOH , sondern oxydierend einwirkt:

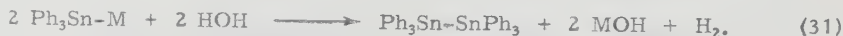


G. WITTIG nimmt als einleitenden Reaktionsakt dabei eine Radikaldissoziation von Triphenylzinn-lithium an.

R. F. CHAMBERS und P. C. SCHERER ⁵⁾ behandelten die Lösung von Triphenylzinn-natrium in flüssigem Ammoniak mit NH_4Br ; dabei erhielten sie den erwarteten Triphenylzinn-wasserstoff nur in einer geringen Ausbeute. Als Hauptprodukt dieser Reaktion erhält man - wie wir selbst fanden - Hexaphenyldistannan.

2352 Hydrolyse

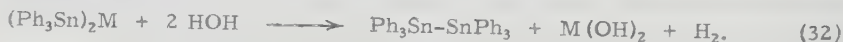
Festes Triphenylzinn-natrium und -kalium reagieren schnell mit Wasser nach folgender Gleichung:



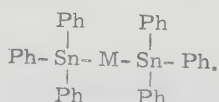
M bedeutet Na und K.

Dies entspricht ganz dem von WITTIG für die Lithium-Verbindung gefundenen Verhalten (Versuche 25 und 26).

Die Metall-Zinn-Verbindungen der zweiwertigen Metalle werden ebenfalls vom Wasser oxydiert:



Diese Reaktion verläuft jedoch ausserordentlich langsam. Wir vermuten, dass es sich bei dem Unterschied in den Reaktionsgeschwindigkeiten nicht um einen Unterschied in der tatsächlichen Solvolysereitschaft handelt; vielmehr glauben wir, dass es sich um eine Passivierung der Metall-Zinn-Verbindung auf Grund mangelnder Benetzungsmöglichkeiten der Oberfläche der Verbindung durch Wasser handelt. Die sterische Anordnung der 6 Phenylgruppen in diesen Verbindungen erlaubt eine solche Auffassung:



Tatsächlich lässt sich die Hydrolyse durch Verwendung von feuchtem Methanol wesentlich beschleunigen (Versuche 27, 28, 29, 30).

Die folgende Deutung des Chemismus der Reaktion liegt nahe: Es könnte sich zunächst gemäss der Gleichung:



Triphenylzinn-wasserstoff bilden. Dieser reagiert dann - nach dem Wurtzschen Schema - mit $\text{Ph}_3\text{Sn-M}$ weiter:



MH wird nun von Wasser in bekannter Weise zersetzt. Um Triphenylzinn-wasserstoff als Zwischenstufe der Hydrolyse nachzuweisen, wurde versucht, eine Umsetzung nach Gleichung 34 zu erzielen. Bei Zimmertemperatur in THF findet keine Reaktion zwischen $\text{Ph}_3\text{Sn-K}$ und Ph_3SnH statt. Auch beim Erhöhen der Temperatur (64°C , Siedetemperatur des THF) tritt keine Umsetzung ein (Versuch 32).

Eine Auskunft über den Chemismus der Hydrolyse ist ohne eingehende Untersuchungen (z. B. Kinetik der Hydrolyse in polaren und unpolaren Medien bei verschiedenen, besonders tiefen Temperaturen) nicht möglich. Selbst die Entscheidung, ob ein ionogener Chemismus - etwa die Dissoziation in Ph_3Sn^- und M^+ als Primärakt ($2 \text{ Ph}_3\text{Sn}^- + 2 \text{ H} \longrightarrow (\text{Ph}_3\text{Sn})_2 + \text{H}_2$)- oder ein radikalischer Chemismus - wie er etwa für die Radikalspaltung der "intermetallischen" Metall-Zinn-Bindung plausibel erscheint und von G. WITTIG gefordert wird - vorliegt, ist nicht zu entscheiden, da man nicht weiss, ob der Wasserangriff eine heterogene 2-Phasenreaktion zwischen Metall-Zinn-Verbindung und Wasser oder eine homogene Reaktion in polarer, wässriger Lösung ist.

2353 Chlorwasserstoff

Die Reaktion von Triphenylzinn-kalium mit trockenem HCl (Versuch 31) verläuft völlig analog wie die Hydrolyse:



236 Zusammenfassung von Abschnitt 23

Im Abschnitt 23 wurden einige Eigenschaften der Metall-Zinn-Verbindungen erörtert. Eine Theorie zur Festigkeit der Metall-Zinn-Bindung wurde vorgeschlagen. Es wurde versucht, eine Erklärung für die Unterschiede im thermischen Verhalten der Metall-Zinn-Verbindungen anzugeben. Das Verhalten gegen Luft, Wasser und Chlorwasserstoff wurde beschrieben.

3 Beschreibung der Versuche

31 Allgemeines

311 Apparatur

Da die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Stoffe ausserordentlich luft- und feuchtigkeitsempfindlich waren, musste ein Hauptteil der Arbeiten entweder unter Schutzgasatmosphäre oder in einer geschlossenen Apparatur ausgeführt werden.

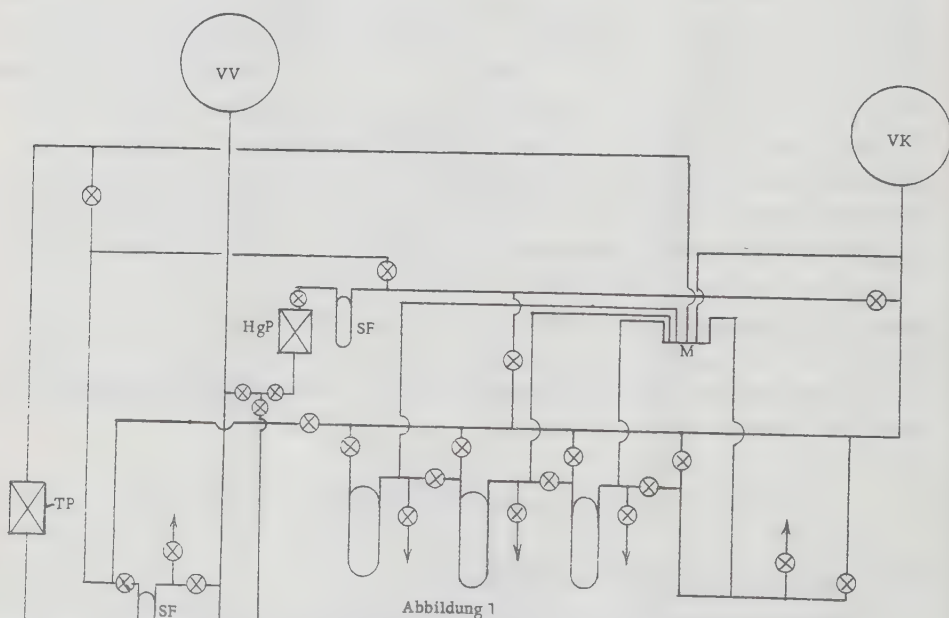


Abbildung 1

VV = Vorvakuum	SF = Schutzfalle
VK = Vorratskolben	M = Manometer
TP = Töplerpumpe	⊗ = Schiffsche Hähne
ÖP = Ölpumpe	↑ = Schliffhülsen
HgP = Hg-Diffusionspumpe	

Ausserdem war es im Laufe der Arbeit notwendig, gasvolumetrische Analysen auszuführen, die ebenfalls, wenn genaue Daten erhalten werden sollten, eine geschlossene Apparatur erforderten.

Die Arbeiten wurden daher in einer für diese Umsetzungen abgewandelten Hochvakuum-Apparatur (HV-Apparatur) durchgeführt, deren Schaltschema in Abbildung 1 skizziert ist.

Für besondere Zwecke wurden entsprechende Apparate an die HV-Apparatur angeschlossen. Sie werden bei den einzelnen Versuchen gesondert beschrieben.

312 Ausgangsstoffe

3121 Triphenylzinnchlorid

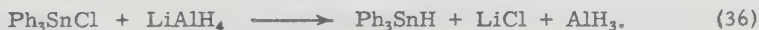
Das verwendete Triphenylzinnchlorid wurde freundlicherweise von der Firma "Farbwerke Höchst AG, Werk Gendorf" zur Verfügung gestellt.

Für die Umsetzung musste das Triphenylzinnchlorid einer Reinigung unterzogen werden. Als beste Reinigungsmethode erwies sich das Extrahieren des unreinen Produkts mit Diäthyläther in einer Soxhlet-Apparatur. Man extrahiert solange, bis sich die ersten Kristalle im Extrakt zeigen und lässt dann über Nacht vollständig auskristallisieren. Der hierbei anfallende Stoff ist sehr rein (FP 105 bis 106°C) und kann nach Trocknung am HV zu den Umsetzungen verwendet werden.

Reines Triphenylzinnchlorid ist eine stabile, in schönen Rhomboedern kristallisierende Verbindung. Sie besitzt einen Schmelzpunkt von 106°C und einen Siedepunkt von 240°C; ausserdem ist sie in fast allen organischen Lösungsmitteln löslich.

3122 Triphenylzinn-wasserstoff

Triphenylzinn-wasserstoff wurde analog einer von G. WITTIG et al. ⁷⁾ angegebenen Methode aus Triphenylzinnchlorid und Lithiumalanat in Äther dargestellt:



Der bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches durch Destillation gewonnene Triphenylzinn-wasserstoff ist ein farbloses, an der Luft unbeständiges Öl vom Siedepunkt 169°C/HV (Lit. 176°C/6 mm).

3123 Hexaphenyldistannan

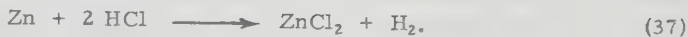
Das Hexaphenyldistannan wurde durch Umsetzung von Triphenylzinn-chlorid mit Natriummetall im Molverhältnis 1 : 1 gewonnen. Das Reaktionsmedium war flüssiger Ammoniak (s. Versuch 2).

3124 Metalle

Die bei den Umsetzungen verwendeten Metalle - Natrium, Kalium, Calcium, Strontium, Barium - waren im Handel erhältlich. Unter Petroleum wurden sie sorgfältig von den anhaftenden Krusten befreit. Das Petroleum wurde anschließend durch Waschen mit absolutem Äther vom Metall entfernt. Das so erhaltene Metall wurde direkt in die Reaktion eingesetzt.

3125 Zinkchlorid

Wasserfreies Zinkchlorid wurde nach einer von J. T. BUTLER und J. A. V. HAMILTON ¹⁴⁾ entwickelten Methode aus Zinkmetall und trockenem Chlorwasserstoff in absolutem Äther dargestellt:



3126 Cadmiumchlorid

Das im Handel erhältliche, wasserhaltige Cadmiumchlorid wurde durch Erhitzen auf 150°C im HV in ein wasserfreies Produkt übergeführt ¹⁵⁾.

3127 Quecksilberchlorid

Das im Handel erhältliche wasserfreie Quecksilberchlorid wurde durch Trocknung an der HV-Apparatur von den letzten Spuren Feuchtigkeit befreit.

3128 Biscyclopentadienyl-titan-dichlorid

Biscyclopentadienyl-titan-dichlorid wurde nach einer von G. WILKINSON und J. M. BIRMINGHAM ¹⁶⁾ entwickelten Methode aus Cyclopentadienyl-natrium und Titan(IV)-chlorid in THF-Lösung dargestellt:



3129 Chlorwasserstoff

Der im Handel in Bomben erhältliche Chlorwasserstoff wurde mit H₂SO₄ konz. getrocknet.

313 Reaktionsmedien

3131 Reinigung von THF

2 Liter THF des Handels wurden mit ca. 150 g FeSO_4 und ca. 150 g KOH einen Tag am Rückfluss gekocht und dann abdestilliert. Das Destillat wurde mit blankem Natriumdraht vorgetrocknet. Es wurde 1 Tag am Rückfluss gekocht und mehrmals frisches Natriummetall zugegeben. Anschliessend wurde abdekantiert und erneut Natrium eingepresst. Nach einem weiterem Tag Rückflusskochen wurde das reine THF unter Ausschluss von Luftfeuchtigkeit in eine Vorlage mit ca. 20 g feingemahlenem Lithiumhydrid destilliert und vor Gebrauch jeweils aus der LiH-Suspension herausdestilliert.

3132 Reinigung und Trocknung von Ammoniak

Das als Reaktionsmedium benötigte Ammoniak wurde aus einer im Handel erhältlichen Bombe entnommen.

Der aus der Bombe kommende Gasstrom wurde durch einen Trockenturm (gefüllt mit Ätzkali) geleitet. Das so vorgetrocknete Ammoniak kondensierte über eine Kühlschlange in ein mit Natrium beschicktes Vorratsgefäss. Das Natrium entfernte die letzten Spuren Feuchtigkeit. Aus dem Vorratsgefäss konnte das zu den Umsetzungen benötigte Ammoniak herauskondensiert werden.

3133 Gewinnung von sauerstoff-freiem, trockenem Stickstoff

Sauerstoff-freier, trockener Stickstoff wurde nach einer von H. LUX ¹⁷⁾ angegebenen Methode dargestellt.

32 Darstellung von Metall-Zinn-Verbindungen $\text{M}(\text{SnPh}_3)_n$ aus Triphenylzinnchlorid Ph_3SnCl und Metallen M

321 Darstellung von Triphenylzinn-natrium

Versuch 1: Umsetzung von Triphenylzinnchlorid mit Natriummetall im Molverhältnis 1 : 2

Apparatur: Die Apparatur für diese Umsetzung bestand aus zwei Teilen: Dem Ammoniak-Trockengefäss (A), auf das eine Kühlschlange (K) gesetzt werden konnte, und dem eigentlichen Reaktionsgefäss (B), das mit einer Einwurfbirne (C) versehen werden konnte (s. Abb. 2). Ausserdem wurden noch eine Umkehrfritte (G IV) und diverse Kolben verwendet.

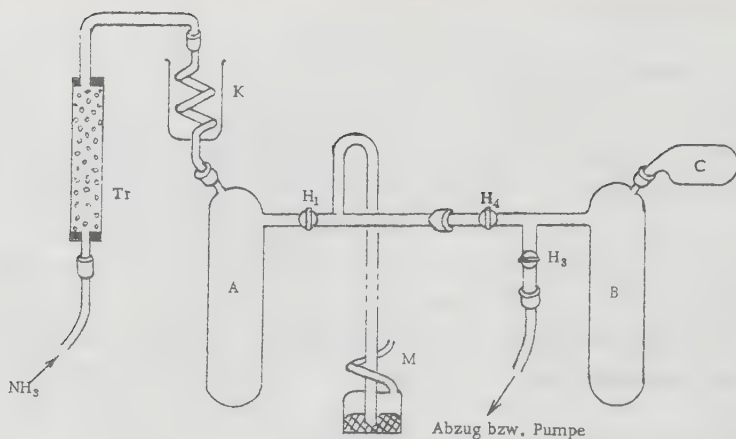


Abbildung 2

3211 Versuchsführung

Ammoniak aus einer handelsüblichen Bombe wurde im lebhaften Strom durch ein mit Ätzkali gefülltes Trockenrohr (Tr) geleitet. In der Kühlschlange (K) wurde es verflüssigt und sammelte sich im Trockengefäß (A) an. Gekühlt wurde die Kondensationsschlange mit einem Methanol-Trockeneis-Bad. Verdampfendes Ammoniak konnte durch den offenen Hahn (H 1) entweichen. Statt des Gefäßes (B) war zunächst ein Abzugschlauch mit einem Hahn (H 2) angebracht. Im Trockengefäß A befanden sich ca. 1 bis 2 g Natriummetall. Dieses löste sich mit der bekannten dunkelblauen Farbe in flüssigem Ammoniak auf und beseitigte die letzten Spuren Feuchtigkeit. War genügend Ammoniak einkondensiert (ca. 100 ml), wurde die Kühlung und die Gaszuleitung vom Trockengefäß entfernt, H 1 geschlossen und der Abzugschlauch mit H 2 an die Stelle der Kondensationsschlange K gebracht.

3.85 g (10 mMol) Triphenylzinnchlorid wurden in das mit einem Rührmagneten versehene Reaktionsgefäß (B) eingewogen und dieses anschliessend an das Trockengefäß (A) angeschlossen (s. Abb. 2). Die Stelle der Einwurfbirne (C) nahm zunächst ein Stopfen ein. Über einen seitlichen Hahn (H 4) wurde das Reaktionsgefäß nebst Manometer mit einer Ölpumpe evakuiert. Dann wurde der untere Teil des Gefäßes mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Nach Schliessen von H 2 und gleichzeitigem Öffnen von H 1 konnte das Ammoniak aus dem Trockengefäß in das Reaktionsgefäß überdestillieren. Ein etwa in dem geschlossenen System auftretender Überdruck konnte sich über das Manometer (M) ausgleichen.

Nachdem sich genügend Ammoniak im Reaktionsgefäß angesammelt hatte, wurde die Kühlung unterbrochen und das Ammoniak langsam aufgetaut. Sobald der Ammoniakdampf das innere Vakuum aufgehoben hatte, löste man die Verbindung mit dem Trockengefäß. An dessen Stelle brachte man einen Abzugsschlauch. Das System stand so unter ständiger Ammoniakatmosphäre, war also auch beim Öffnen gegen das Eindringen von Luft geschützt.

Durch starkes Rühren wurde das am Boden des Reaktionsgefäßes liegende Triphenylzinnchlorid in das Reaktionsmedium suspendiert. In diese Suspension wurde langsam portionsweise metallisches Natrium gegeben. Die unmittelbar nach dem Einwerfen des Metalls auftretende Blaufärbung verschwand fast augenblicklich. Die Suspension wurde dabei immer zäher, blieb aber weiss. Hatte man ca. 230 mg (10 mMol) Natriummetail in das Reaktionsgemisch gegeben, so färbte sich dieses leicht gelb. Bei weiterer Zugabe von Metall ging die Farbe über ein tiefes Gelb in ein dunkles Rot über. Aus der Suspension wurde dabei eine klare Lösung. Der Verbrauch an Metall betrug 465 mg Na (20,3 mMol).

Gab man mehr Metall zu, so färbte sich die klare, dunkelrote Lösung augenblicklich dunkelblau.

Nach Beendigung der Metallzugabe konnte das flüssige Ammoniak - unter ständigem Rühren - aus dem Reaktionsgefäß herausdestillieren. War fast alles Lösungsmittel verdunstet, wurde der Hahn (H 4) geschlossen und das Umsetzungsgefäß sofort mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Nach Anschluss des Reaktionsgefäßes an die HV-Apparatur wurde das restliche Ammoniak in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle abgezogen. Als Rückstand blieb ein braungelbes Pulver zurück, das ständig auf 0°C (Eisbad) gehalten wurde.

Das evakuierte Umsetzungsgefäß wurde über die HV-Apparatur mit Stickstoff gefüllt und ca. 60 ml trockenes THF - gekühlt auf 0°C - auf das Reaktionsgemisch gegeben; dann wurde kräftig gerührt. Dabei färbte sich das THF gelb. Ungelöst blieb ein gelblich-weisser Körper zurück. Von diesem wurde die THF-Lösung - ebenfalls bei 0°C - mit einer Umkehrfritte (G IV) unter Ausschluss von Luft in einen 100 ml Kolben abfiltriert. Nach zweimaligem Waschen mit je 10 ml THF wurde der Rückstand fast weiss. Die Farbe der klaren, ständig auf 0°C gehaltenen THF-Lösung war gelb.

Nach Anschluss des Filtratkolbens an die HV-Apparatur wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck langsam in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte

Falle abgezogen. Dabei fiel ein gelber, amorpher Stoff aus. Nach dem vollständigen Verdampfen des Lösungsmittels blieb eine feste, gelbe Substanz zurück. Das Produkt war unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit bei Zimmertemperatur stabil. Die Ausbeute an dieser Substanz betrug 3.52 g.

3212 Analyse der Produkte

Der in THF unlösliche, weisse Rückstand löste sich fast vollständig in Wasser auf. In der wässrigen Lösung konnte qualitativ Natrium (Flammenfärbung) und Chlorid (Bildung von unlöslichen Silberchlorid) nachgewiesen werden.

In der THF-löslichen, gelben Substanz wurde eine Zusammensetzung $\text{Ph}_3\text{Sn-Na}$ erwartet. Eine quantitative Bestimmung der anorganischen Bestandteile wurde durchgeführt.

628 mg der gelben Substanz wurden zu diesem Zweck in einen 300 ml Titrierkolben eingewogen und sogleich mit Wasser zersetzt. Dabei trat eine heftige Reaktion mit dem zugesetzten Wasser auf. Die gelbe Substanz wurde dabei weiss. Das Wasser reagierte nach der Zersetzung stark alkalisch.

Bestimmung des Natriums: Das Natrium wurde durch Titration der bei der Zersetzung der Substanz mit Wasser gebildeten Natronlauge mit 1/10n Salzsäure bestimmt.

Einwaage: 628 mg, Auslauf: 16.65 ml 0.1n HCl; mithin:

Gefunden: 6.10% Na (berechnet 6.16% Na).

Die Natriumbestimmung wurde mit einer zweiten Einwaage wiederholt:

Einwaage: 732 mg, Auslauf: 19.38 ml 0.1n HCl; mithin:

Gefunden: 6.09% Na (berechnet 6.16% Na),

Bestimmung des Zinns: Das Zinn wurde nach Zerstörung der organischen Reste der Verbindung mit heisser konzentrierter Schwefelsäure mit H_2S als Sulfid gefällt. Das Sulfid wurde abfiltriert, in einem Porzellantiegel zu SnO_2 verglüht und gewogen.

Einwaage: 628 mg, Auswaage: 251.6 mg SnO_2 = 198.2 mg Sn; mithin:

Gefunden: 31.56% Sn (berechnet 31.82% Sn).

Die zweite Einwaage ergab:

Einwaage: 732 mg, Auswaage: 294.3 mg SnO_2 = 231.8 mg Sn; mithin:

Gefunden: 31.67% Sn (berechnet 31.82% Sn).

3213 Verhalten bei Temperaturerhöhung

Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss wurden ca. 500 mg Triphenylzinn-natrium in eine mit Stickstoff gefüllte Schlenkfalle gebracht und diese nach Anschluss an das HV evakuiert. Mit Hilfe eines Ölbadess wurde die Substanz langsam erhitzt. Die erste Veränderung konnte bei einer Temperatur von 50°C beobachtet werden. Die gelbe Metall-Zinn-Verbindung begann sich langsam grau zu verfärben. Die Graufärbung der Substanz nahm - bei Erhöhung der Temperatur - langsam zu. Ab 70°C konnte keine Veränderung des Präparats mehr beobachtet werden.

Steigerte man die Temperatur des Bades auf 190 bis 200°C, so konnte die Sublimation eines weissen, kristallinen Stoffes beobachtet werden. Zurück blieb eine dunkelgraue Masse.

Die sublimierten weissen Kristalle waren an der Luft stabil und schmolzen bei 232°C. Ihre Identifizierung gelang durch einen Mischschmelzpunkt mit Hexaphenyldistannan.

Auf den dunkelgrauen Rückstand wurde trockenes Ammoniak aufkondensiert, das Natriummetall - mit der bekannt blauen Farbe - herauslöste.

Die gelbe THF-Lösung der Metall-Zinn-Verbindung färbte sich bei Raumtemperatur im Laufe von 6 bis 8 Stunden dunkelrot. Die Rotfärbung wurde meistens von dem Ausfall eines grauen Niederschlages begleitet. Dieser konnte nach dem Abfiltrieren als Natriummetall (Blaufärbung von flüssigem Ammoniak) identifiziert werden. Die zurückbleibende THF-Lösung wurde eingengt und der Rückstand mit trockenem Benzol behandelt. Aus der benzolischen Lösung wurde ein weisser, kristalliner Stoff vom Schmelzpunkt 232°C gewonnen. Ein Mischschmelzpunkt identifizierte diesen Stoff als Hexaphenyldistannan.

In siedendem THF (64°C) trat die Zersetzung der Substanz schon nach wenigen Minuten ein.

3214 Ergebnis

Triphenylzinnchlorid setzt sich mit Natriummetall in flüssigem Ammoniak in schneller Reaktion zu Triphenylzinn-natrium und Natriumchlorid um. Aus dem Reaktionsgemisch kann die Metall-Zinn-Verbindung mit trockenem THF herausgelöst und in reiner Form gewonnen werden. Triphenylzinn-natrium ist eine gelbe, amorphe Substanz. Bei Raumtemperatur ist sie unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit stabil. Die Verbindung zersetzt sich bei einer Temperatur

von 50 bis 70°C in Hexaphenyldistannan und Natriummetall. In THF-Lösung kann diese Zersetzung schon bei Raumtemperatur beobachtet werden.

3215 Hexaphenyldistannan als Zwischenstufe der Reaktion

Versuch 2: Umsetzung von Triphenylzinnchlorid mit Natriummetall
im Molverhältnis 1 : 1

Apparatur: Wie bei Versuch 1.

32151 Versuchsführung und Bestimmung der Produkte

Die Umsetzung wurde analog Versuch 1 in flüssigem Ammoniak durchgeführt. Zur Umsetzung gelangten 7.71 g (20 mMol) Triphenylzinnchlorid und 470 g (20.4 mMol) Natriummetall. Als Reaktionsprodukte erhielt man:

1. Einen in THF unlöslichen, weissen Körper. Dieser konnte qualitativ als Natriumchlorid identifiziert werden.
2. Eine in THF lösliche, weisse, kristalline Verbindung. Durch Mischschmelzpunkt konnte diese Substanz als Hexaphenyldistannan identifiziert werden. Die Ausbeute an Hexaphenyldistannan betrug 6.80 g (97.1%, bezogen auf eingesetztes Triphenylzinnchlorid).

32152 Ergebnis

Triphenylzinnchlorid setzt sich mit Natriummetall in flüssigem Ammoniak im Molverhältnis 1 : 1 zu Hexaphenyldistannan und Natriumchlorid um. Die Ausbeute an Hexaphenyldistannan betrug 97.1%, bezogen auf das eingesetzte Triphenylzinnchlorid.

Versuch 3: Umsetzung von Hexaphenyldistannan mit Natriummetall
im Molverhältnis 1 : 2

Apparatur: Wie bei Versuch 1.

32153 Versuchsführung und Bestimmung der Produkte

Die Umsetzung wurde analog Versuch 1 durchgeführt. Eine Suspension von 3.50 g (5 mMol) Hexaphenyldistannan wurde in ca. 100 ml flüssigem Ammoniak solange mit Natriummetall versetzt, bis eine klare dunkelrote Lösung entstand (Verbrauch an Natrium 239 mg (10.4 mMol)). Als Reaktionsprodukt erhielt man eine gelbe, amorphe Substanz, die sich in THF löste. Ein kleiner, dunkelgrau

gefärbter Anteil löste sich nicht (Verunreinigung im Natriummetall). Die Ausbeute an gelber Substanz betrug 3.59 g.

In der gelben Substanz wurde eine Zusammensetzung $\text{Ph}_3\text{Sn-Na}$ erwartet.

Bestimmung des Natriums: Das Natrium wurde durch Titration der bei der Zersetzung mit Wasser gebildeten Natronlauge bestimmt.

Einwaage: 591 mg, Auslauf: 15.55 ml 0.1n HCl; daher:

Gefunden: 6.05% Na (berechnet 6.16% Na).

Bestimmung des Zinns: Das Zinn wurde als Zinnsulfid gefällt und als SnO_2 gewogen.

Einwaage: 591 mg, Auswaage: 235.8 mg SnO_2 = 185.7 mg Sn; daher:

Gefunden: 31.43% Sn (berechnet 31.82% Sn).

32154 Ergebnis

Setzt man Hexaphenyldistannan mit Natriummetall in flüssigem Ammoniak um, so erhält man in einer Ausbeute von 96.2%, bezogen auf das eingesetzte Hexaphenyldistannan, Triphenylzinn-natrium.

322 Darstellung von Triphenylzinn-kalium

Versuch 4: Umsetzung von Triphenylzinchlorid mit Kaliummetall
im Molverhältnis 1 : 2

Apparatur: Wie bei Versuch 1.

3221 Versuchsführung

Die Umsetzung wurde analog Versuch 1 durchgeführt. Eine Kühlung der Reaktionsprodukte auf 0°C war nicht nötig. Zur Umsetzung gelangten 7.71 g (20 mMol) Triphenylzinchlorid, suspendiert in ca. 100 ml flüssigem Ammoniak. Die Zugabe von Kaliummetall erfolgte portionsweise, bis eine klare, dunkelrote Lösung entstand. Ein weiterer Zusatz an Metall färbte die Lösung dunkelblau (Verbrauch an Metall 1.60 g = 40.9 mMol Kalium). Aus dem Reaktionsgemisch konnte mit trockenem THF eine gelbe, amorphe Substanz mit einer Ausbeute von 7.60 g herausgelöst werden. Der THF-unlösliche Anteil war schwach gelb gefärbt.

3222 Analyse der Produkte

Der in THF unlösliche Anteil löste sich in Wasser fast vollständig auf. In der wässrigen Lösung konnte Kalium (als unlösliches Kaliumperchlorat) und Chlorid (als unlösliches Silberchlorid) qualitativ nachgewiesen werden.

In der THF-löslichen, gelben Substanz wurde eine Zusammensetzung $\text{Ph}_3\text{Sn-K}$ vermutet. Eine quantitative Analyse der anorganischen Bestandteile wurde durchgeführt.

Bei der Zersetzung der gelben Substanz mit Wasser trat eine heftige Reaktion ein. Das gelbe Produkt wurde dabei weiss. Das Wasser reagierte nach der Zersetzung stark alkalisch.

Bestimmung des Kaliums: Das Kalium wurde durch Titration der bei der Zersetzung mit Wasser gebildeten Kalilauge mit 0.1n Salzsäure bestimmt.

Einwaage: 737.1 mg, Auslauf: 17.89 ml 0.1n HCl; mithin:

Gefunden: 9.49% K (berechnet 10.05% K).

Bestimmung des Zinns: Das Zinn wurde - nach Zerstörung der organischen Reste durch heisse konzentrierte Schwefelsäure - mit H_2S als Sulfid gefällt, in einem Porzellantiegel zu SnO_2 verglüht und gewogen.

Einwaage: 737.1 mg, Auswaage: 272 mg SnO_2 = 214 mg Sn; mithin:

Gefunden: 29.06% Sn (berechnet 30.50%).

3223 Molgewicht

Das Molekulargewicht wurde in einer Apparatur nach Swietoslawsky ebullioskopisch in THF ($K = 2,26$) unter Stickstoffatmosphäre ermittelt.

Es wurden folgende Werte gefunden:

Einwaage [mg]:	518.3	475.4
Siedepunkterhöhung ΔT [grad]:	0.130	0.131
Lösungsmittelmenge [g]:	22.94	23.13
Molekulargewicht:	392.8	354.9

Hieraus berechnet sich ein mittleres Molekulargewicht von 373. Für $\text{Ph}_3\text{Sn-K}$ errechnet sich ein Molekulargewicht von 389.1.

3224 Verhalten bei Temperaturerhöhung

Die feste Verbindung Triphenylzinn-kalium zersetzt sich zwischen 70 und 80°C in Hexaphenyldistannan und Kaliummetall. Dabei wird die gelbe Substanz grau gefärbt. Die Umsetzung wurde analog der Zersetzung der Natrium-Verbindung durchgeführt. Auch der Nachweis der Reaktionsprodukte erfolgte auf analogem Wege.

Die THF-Lösung von Triphenylzinn-kalium zersetzte sich bei Raumtemperatur erst nach 3 bis 4 Tagen unter Rotfärbung der Lösung. In siedendem THF trat diese Zersetzung schon nach ca. 30 Minuten - auch unter Rotfärbung der Lösung - ein.

3225 Ergebnis

Triphenylzinnchlorid setzt sich mit Kaliummetall in flüssigem Ammoniak in schneller Reaktion zu Triphenylzinn-kalium und Kaliumchlorid um. Aus dem Reaktionsgemisch kann die Metall-Zinn-Verbindung mit trockenem THF herausgelöst werden. Die Ausbeute an Triphenylzinnkalium beträgt 97,7% (bezogen auf eingesetztes Triphenylzinnchlorid). Triphenylzinn-kalium ist eine gelbe, amorphe Substanz. Bei Raumtemperatur ist sie unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit stabil. Die Verbindung zersetzt sich bei einer Temperatur von 70 bis 80°C in Hexaphenyldistannan und Kaliummetall.

3226 Hexaphenyldistannan als Zwischenstufe der Reaktion

Versuch 5: Umsetzung von Triphenylzinnchlorid mit Kaliummetall
im Molverhältnis 1 : 1

Apparatur: Wie bei Versuch 1.

32261 Versuchsführung und Bestimmung der Produkte

Die Umsetzung wurde analog Versuch 1 durchgeführt. Zur Umsetzung gelangten 7.71 g (20 mMol) Triphenylzinnchlorid und 790 g (20,2 mMol) Kaliummetall. Als Reaktionsprodukte erhielt man:

1. Einen in THF unlöslichen, weissen Körper. Dieser konnte qualitativ als Kaliumchlorid identifiziert werden.

2. Eine in THF lösliche, weisse, kristalline Verbindung. Durch Mischschmelzpunkt konnte diese Substanz als Hexaphenyldistannan identifiziert werden. Die Aus-

beute an Hexaphenyldistannan betrug 6.85 g (97.9%, bezogen auf eingesetztes Triphenylzinnchlorid).

32262 Ergebnis

Triphenylzinnchlorid setzt sich mit Kaliummetall in flüssigem Ammoniak im Molverhältnis 1 : 1 zu Hexaphenyldistannan und Kaliumchlorid um. Die Ausbeute an Hexaphenyldistannan beträgt 97.9% (bezogen auf das eingesetzte Triphenylzinnchlorid).

Versuch 6: Umsetzung von Hexaphenyldistannan mit Kaliummetall
im Molverhältnis 1 : 2

Apparatur: Wie bei Versuch 1

32263 Versuchsführung und Bestimmung der Produkte

Die Umsetzung wurde analog Versuch 1 durchgeführt. Eingesetzt wurden 3.50 g (5 mMol) Hexaphenyldistannan und ca. 100 ml flüssiges Ammoniak. Die Zugabe des Kaliummetalls erfolgte bis zum Umschlag der roten Farbe der Ammoniaklösung ins Blaue. Der Verbrauch an Metall betrug dabei 410 mg (10.2 mMol) Kalium. Als Reaktionsprodukt erhielt man eine gelbe Substanz, die sich in THF löste. Ein geringer Anteil löste sich nicht (Verunreinigung im Kaliummetall). Die Ausbeute an gelber Substanz betrug 3.79 g.

In der gelben Substanz wurde eine Zusammensetzung $\text{Ph}_3\text{Sn-K}$ erwartet.

Bestimmung des Kaliums: Das Kalium wurde durch Titration der bei der Zersetzung mit Wasser gebildeten Kalilauge mit 0.1n HCl bestimmt.

Einwaage: 638.2 mg, Auslauf: 16.34 ml 0.1n HCl; daher:

Gefunden: 10.01% K (berechnet 10.05% K).

Bestimmung des Zinns: Das Zinn wurde - nach Zerstörung der organischen Reste durch heisse H_2SO_4 konz. - mit H_2S als Sulfid gefällt, zu SnO_2 verglüht und gewogen.

Einwaage: 638.2 mg, Auswaage: 253.4 mg SnO_2 = 199.6 mg Sn; daher:

Gefunden: 31.27% Sn (berechnet 30.05% Sn).

32264 Ergebnis

Setzt man Hexaphenyldistannan mit Kaliummetall in flüssigem Ammoniak um, so erhält man in einer Ausbeute von 97.4%, bezogen auf das eingesetzte Hexaphenyldistannan, Triphenylzinnkalium.

323 Darstellung von Bis(triphenylzinn)-calcium

Versuch 7: Umsetzung von Triphenylzinnchlorid mit Calciummetall
im Molverhältnis 1 : 1

Apparatur: Wie bei Versuch 1.

3231 Versuchsführung

Die Umsetzung wurde analog Versuch 1 durchgeführt. Eingesetzt wurden 3.85 g (10 mMol) Triphenylzinnchlorid in ca. 100 ml flüssigem Ammoniak. Zu der Suspension wurden 410 mg (10,24 mMol) Calciummetall gegeben.

Während der Reaktion (Verbrauch von ca. 200 mg Calciummetall) bildete sich ein zäher, kaum zu rührender Brei, der bei weiterer Metallzugabe unter Gelbfärbung des Reaktionsgemisches wieder flüssiger wurde. Das Ende der Reaktion konnte an der Blaufärbung der Reaktionsmischung erkannt werden. Das mit blauer Farbe gelöste überschüssige Metall reagierte in einer langsamen Reaktion mit Ammoniak unter Bildung von Metallamid ab.

Die Aufarbeitung der Reaktionsmischung erfolgte - bei 0°C - mit trockenem THF. Der in THF unlösliche Anteil war weiss. Beim Einengen der gelben THF-Lösung im HV überzog sich die Oberfläche der Lösung mit einer glasigen Haut, die sich beim vollständigen Verdampfen des Lösungsmittels schaumartig aufblähte und glasig erstarrte. Die Auswaage der gelben, glasigen Substanz betrug 3.81 g.

3232 Analyse der Produkte

Der in THF unlösliche weisse Körper löste sich unter Ammoniakentwicklung (Calciumamid) in Wasser auf. In der wässrigen Lösung konnten Calcium und Chlorid qualitativ nachgewiesen werden.

In der THF-löslichen Substanz wurde eine Zusammensetzung $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{Ca}$ erwartet. Eine quantitative Bestimmung der anorganischen Bestandteile wurde durchgeführt.

Zur Zerstörung der organischen Reste wurde die Substanz mit heisser, konzentrierter Schwefelsäure behandelt.

Bestimmung des Zinns: Das Zinn wurde - nach Verdünnen der stark schwefelsauren Lösung mit Wasser - mit H_2S als Sulfid gefällt. Das Sulfid wurde abfiltriert, in einem Porzellantiegel zu SnO_2 verglüht und gewogen.

Einwaage: 758,5 mg, Auswaage: 306,2 mg SnO_2 = 241,2 mg Sn; mithin:
Gefunden: 31,80% Sn (berechnet 32,08% Sn).

Bestimmung des Calciums: Das Calcium wurde im Filtrat der Zinnfällung
als Calciumoxalat ermittelt.

Einwaage: 758,5 mg, Auswaage: 149,4 mg $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ = 41,0 mg Ca;
Gefunden: 5,40% Ca (berechnet 5,42% Ca).

3233 Verhalten bei Temperaturerhöhung

Die feste gelbe Verbindung Bis(triphenylzinn)-calcium zersetzte sich bei einer Temperatur von 60 bis 70°C unter Graufärbung in Hexaphenyldistannan und Calciummetall. Die Umsetzung wurde analog der Zersetzung der Natrium-Verbindung durchgeführt. Auch der Nachweis der Reaktionsprodukte erfolgte auf analogem Wege.

Die THF-Lösung von Bis(triphenylzinn)-calcium zersetzte sich schon nach 4 bis 5 Stunden unter Rotfärbung und langsamem Ausscheiden von Calciummetall. In siedendem THF trat diese Zersetzung schon nach wenigen Minuten - ebenfalls unter Rotfärbung der Lösung - ein.

3234 Ergebnis

Triphenylzinnchlorid setzt sich mit Calciummetall in flüssigem Ammoniak in schneller Reaktion zu Bis(triphenylzinn)-calcium und Calciumchlorid um. Aus dem Reaktionsgemisch kann die Metall-Zinn-Verbindung mit trockenem THF herausgelöst werden. Die Ausbeute an Bis(triphenylzinn)-calcium beträgt 97,7% (bezogen auf eingesetztes Triphenylzinnchlorid). Bis(triphenylzinn)-calcium ist eine gelbe, amorphe Substanz. Bei Raumtemperatur ist sie unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit stabil. Die Verbindung zersetzt sich bei einer Temperatur von 60 bis 70°C in Hexaphenyldistannan und Calciummetall.

3235 Hexaphenyldistannan als Zwischenstufe

Versuch 8: Umsetzung von Triphenylzinnchlorid mit Calciummetall
im Molverhältnis 2 : 1

Apparatur: Wie bei Versuch 1.

32351 Versuchsführung und Bestimmung der Produkte

Die Umsetzung wurde analog Versuch 1 durchgeführt. Zur Umsetzung gelangten 7,71 g (20 mMol) Triphenylzinnchlorid und 409 mg (10,2 mMol) Calciummetall.

Als Reaktionsprodukte erhielt man:

1. Einen in THF unlöslichen Körper. Dieser konnte qualitativ als Calciumchlorid identifiziert werden.
2. Eine in THF lösliche, weisse, kristalline Verbindung. Diese wurde durch einen Mischschmelzpunkt (232°C) als Hexaphenyldistannan identifiziert. Die Ausbeute an Hexaphenyldistannan betrug 6.92 g (99%, bezogen auf eingesetztes Triphenylzinnchlorid).

32352 Ergebnis

Triphenylzinnchlorid setzt sich mit Calciummetall in flüssigem Ammoniak im Molverhältnis 2 : 1 zu Hexaphenyldistannan und Calciumchlorid um. Die Ausbeute an Hexaphenyldistannan beträgt 99% (bezogen auf eingesetztes Triphenylzinnchlorid).

Versuch 9: Umsetzung von Hexaphenyldistannan mit Calciummetall
im Molverhältnis 1 : 1

Apparatur: Wie bei Versuch 1.

32353 Versuchsführung und Bestimmung der Produkte

Die Umsetzung wurde analog Versuch 1 durchgeführt. Eingesetzt wurden 3.50 g (5 mMol) Hexaphenyldistannan und ca. 100 ml flüssiges Ammoniak. Die Zugabe des Metalls erfolgte bis zum Umschlag der roten Farbe der Ammoniaklösung ins Blaue. Der Verbrauch an Metall betrug dabei 207 mg (5.16 mMol) Calcium. Als Reaktionsprodukt erhielt man eine gelbe Substanz, die sich in THF löste. Ein geringer Anteil löste sich nicht (Verunreinigung im Metall und geringe Bildung von Metallamid). Die Ausbeute an gelber Substanz betrug 3.57 g.

Von der gelben Substanz wurde eine Zusammensetzung $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{Ca}$ erwartet. Die anorganischen Bestandteile wurden bestimmt.

Bestimmung des Zinns:

Einwaage: 724.2 mg, Auswaage: 291.8 mg SnO_2 = 229.8 mg Sn;

Gefunden: 31.74% Sn (berechnet 32.08% Sn)

Bestimmung des Calciums:

Einwaage: 724.2 mg, Auswaage: 140.9 mg $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ = 38.7 mg Ca;

Gefunden: 5.34% Ca (berechnet 5.42% Ca).

32354 Ergebnis

Setzt man Hexaphenyldistannan mit Calciummetall in flüssigem Ammoniak um, so erhält man in einer Ausbeute von 96.5%, bezogen auf eingesetztes Hexaphenyldistannan, Bis(triphenylzinn)-calcium.

324 Die Darstellung von Bis(triphenylzinn)-strontium

Versuch 10: Umsetzung von Triphenylzinchlorid mit Strontiummetall im Molverhältnis 1 : 1

Apparatur: Wie bei Versuch 1.

3241 Versuchsführung

Die Umsetzung wurde analog Versuch 1 durchgeführt. Eingesetzt wurden 3.85 g (10 mMol) Triphenylzinchlorid in ca. 100 ml flüssigem Ammoniak. Zu der Suspension wurden 883 mg (10.08 mMol) Strontiummetall gegeben.

Die Reaktion verlief analog Versuch 7. Als Reaktionsprodukte wurden ein THF-unlöslicher, weisser Körper und ein THF-löslicher, gelber, glasiger Körper erhalten.

3242 Analyse der Produkte

Der in THF unlösliche, weisse Körper löste sich unter Ammoniakentwicklung (Strontiumamid) in Wasser auf. In der wässrigen Lösung konnten Strontium und Chlorid qualitativ nachgewiesen werden.

In der THF-löslichen Substanz wurde eine Zusammensetzung $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{Sr}$ vermutet. Eine quantitative Bestimmung der anorganischen Bestandteile wurde durchgeführt. Zur Zerstörung der organischen Reste wurde die Substanz mit heisser, konzentrierter Schwefelsäure behandelt.

Bestimmung des Strontiums: Beim Verdünnen der stark schwefelsauren Lösung mit Wasser und anschliessender Zugabe von Alkohol fiel das Strontium als unlösliches Sulfat aus. Dieses wurde abfiltriert und gewogen.

Einwaage: 736.5 mg, Auswaage: 165.9 mg $\text{SrSO}_4 = 79.1 \text{ mg Sr}$; mithin:
Gefunden: 10.75% Sr (berechnet 11.12% Sr).

Bestimmung des Zinns: Im Filtrat der Strontiumfällung wurde das Zinn mit H_2S als Sulfid gefällt und als SnO_2 bestimmt.

Einwaage: 736.5 mg, Auswaage: 274.2 mg SnO_2 = 216.0 mg Sn; mithin;
Gefunden: 29.32% Sn (berechnet 30.14% Sn).

3243 Verhalten bei Temperaturerhöhung

Die feste gelbe Verbindung Bis(triphenylzinn)-strontium zersetzt sich bei einer Temperatur von 50 bis 60°C unter Graufärbung in Hexaphenyldistannan und Strontiummetall. Die Umsetzung wurde analog der Zersetzung der Natrium-Verbindung durchgeführt. Auch der Nachweis der Reaktionsprodukte erfolgte auf analogem Wege.

Die THF-Lösung von Bis(triphenylzinn)-strontium zersetzte sich schon bei Raumtemperatur nach 4 bis 5 Stunden unter Rotfärbung und langsamem Ausscheiden von Strontiummetall. In siedendem THF trat diese Zersetzung schon nach wenigen Minuten - ebenfalls unter Rotfärbung der Lösung - ein.

3244 Ergebnis

Triphenylzinnschlorid setzt sich mit Strontiummetall in flüssigem Ammoniak in schneller Reaktion zu Bis(triphenylzinn)-strontium und Strontiumchlorid um. Aus dem Reaktionsgemisch kann die Metall-Zinn-Verbindung mit trockenem THF herausgelöst und in Festsubstanz gewonnen werden. Bis(triphenylzinn)-strontium ist eine gelbe, amorphe Substanz. Bei Raumtemperatur ist sie unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit stabil. Die Verbindung zersetzt sich bei einer Temperatur von 50 bis 60°C in Hexaphenyldistannan und Strontiummetall.

3245 Hexaphenyldistannan als Zwischenstufe

Versuch 11: Umsetzung von Triphenylzinnschlorid mit Strontiummetall
im Molverhältnis 2 : 1

Apparatur: Wie bei Versuch 1.

32451 Versuchsführung und Bestimmung der Produkte

Die Umsetzung wurde analog Versuch 1 durchgeführt. Zur Umsetzung gelangten 7.71 g (20 mMol) Triphenylzinnschlorid und 885 mg (10.1 mMol) Strontiummetall. Als Reaktionsprodukte wurden gefasst:

1. Ein in THF unlöslicher, weisser Körper. Dieser konnte qualitativ als Strontiumchlorid identifiziert werden.

2. Eine in THF lösliche, weisse, kristalline Verbindung. Diese wurde durch

Mischschmelzpunkt (232°C) als Hexaphenyldistannan identifiziert. Die Ausbeute an Hexaphenyldistannan betrug 6.89 g (99.7%, bezogen auf eingesetztes Triphenylzinnchlorid).

32452 Ergebnis

Triphenylzinnchlorid setzte sich mit Strontiummetall in flüssigem Ammoniak im Molverhältnis 2 : 1 zu Hexaphenyldistannan und Strontiumchlorid um. Die Ausbeute an Hexaphenyldistannan betrug 99.7% (bezogen auf eingesetztes Triphenylzinnchlorid).

Versuch 12: Umsetzung von Hexaphenyldistannan mit Strontiummetall im Molverhältnis 1 : 1

Apparatur: Wie bei Versuch 1.

32453 Versuchsführung und Bestimmung der Produkte

Die Umsetzung wurde analog Versuch 1 durchgeführt. Eingesetzt wurden 3.50 g (5 mMol) Hexaphenyldistannan und ca. 100 ml flüssiges Ammoniak. Die Zugabe des Metalls erfolgte bis zum Umschlag der roten Farbe der Ammoniaklösung ins Blaue. Der Verbrauch an Metall betrug dabei 444 mg (5.07 mMol) Strontium. Als Reaktionsprodukt erhielt man eine gelbe, in THF lösliche Substanz. Ein geringer Anteil der Reaktionsmischung war unlöslich (Verunreinigungen im Metall und geringe Bildung von Metallamid).

Von der gelben Substanz wurde eine Zusammensetzung $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{Sr}$ erwartet. Die anorganischen Bestandteile wurden quantitativ bestimmt.

Bestimmung des Strontiums:

Einwaage: 698.4 mg, Auswaage: 147.5 mg $\text{SrSO}_4 = 70.4$ mg Sr; mithin:
Gefunden: 10.08% Sr (berechnet 11.12% Sr).

Bestimmung des Zinns:

Einwaage: 698.4 mg, Auswaage: 259.1 mg $\text{SrSO}_4 = 204.1$ mg Sr; mithin:
Gefunden: 29.23% Sr (berechnet 30.14% Sr).

32454 Ergebnis

Setzt man Hexaphenyldistannan mit Strontiummetall in flüssigem Ammoniak um, so erhält man in rascher Reaktion Bis(triphenylzinn)-strontium.

325 Darstellung von Bis(triphenylzinn)-barium

Versuch 13: Umsetzung von Triphenylzinnechlorid mit Bariummetall
im Molverhältnis 1 : 1

Apparat: Wie bei Versuch 1.

3251 Versuchsführung

Die Umsetzung wurde analog Versuch 1 durchgeführt. Eingesetzt wurden 3,85 g (10 mMol) Triphenylzinnechlorid in ca. 100 ml flüssigem Ammoniak. Zu der Suspension wurden 1,405 g (10,22 mMol) Bariummetall gegeben.

Die Reaktion verlief analog Versuch 7. Als Reaktionsprodukte wurden ein THF-unlöslicher, weisser Körper und eine THF-lösliche, gelbe, glasige Substanz erhalten. Die Ausbeute an gelber Substanz betrug 4,04 g.

3252 Analyse der Produkte

Der in THF unlösliche, weisse Körper löste sich unter Ammoniakentwicklung in Wasser auf. In der wässrigen Lösung konnte Barium und Chlorid nachgewiesen werden. Die Ammoniakentwicklung ist wahrscheinlich auf eine geringe Bariumamidbildung während der Reaktion zurückzuführen.

In der THF-löslichen Substanz wurde eine Zusammensetzung $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{Ba}$ erwartet. Eine quantitative Bestimmung der anorganischen Bestandteile wurde durchgeführt. Zur Zerstörung der organischen Reste wurde die Substanz mit heisser konzentrierter Schwefelsäure behandelt.

Bestimmung des Bariums: Beim Verdünnen der stark schwefelsauren Lösung mit Wasser fiel das Barium als unlösliches Sulfat aus. Dieses wurde abfiltriert und gewogen.

Einwaage: 902,3 mg, Auswaage: 242,4 mg BaSO_4 = 142,6 mg Ba;
Gefunden: 15,81% Ba (berechnet 16,40% Ba).

Bestimmung des Zinns: Im Filtrat der Bariumfällung wurde Zinn mit H_2S als Sulfid gefällt, zu SnO_2 verglüht und gewogen.

Einwaage: 902,3 mg, Auswaage: 319,5 mg SnO_2 = 251,7 mg Sn;
Gefunden: 27,89% Sn (berechnet 28,35% Sn).

3253 Molgewicht

Das Molekulargewicht wurde in einer Apparatur nach Swietoslawsky ebullioskopisch in THF ($K = 2,26$) unter Stickstoffatmosphäre ermittelt.

Es wurden folgende Werte gefunden:

Einwaage [mg]:	821.5
Siedepunkterhöhung ΔT [grad]:	0.095
Lösungsmittelmenge [g]:	23.87
Molekulargewicht:	818.7

In einer zweiten Bestimmung wurde das Molekulargewicht kryoskopisch in Benzol ($K = 5,1$) ermittelt. Es wurde gefunden (messlösung unter N_2):

Einwaage [mg]:	205.1
Gefrierpunktserniedrigung ΔT [grad]:	0.058
Lösungsmittelmenge [g]:	22.4
Molekulargewicht:	805.1.

Hieraus berechnet sich ein mittleres Molekulargewicht von 811.9. Für $(Ph_3Sn)_2B$ errechnet sich ein Molekulargewicht von 837.4.

3254 Verhalten bei Temperaturerhöhung

Die feste, gelbe Verbindung Bis(triphenylzinn)-barium zersetzte sich bei einer Temperatur von 70 bis 80°C unter Graufärbung in Hexaphenyldistannan und Bariummetall. Die Umsetzung wurde analog der Zersetzung der Natrium-Verbindung durchgeführt. Auch der Nachweis der Reaktionsprodukte erfolgte auf analogem Wege.

Die THF-Lösung von Bis(triphenylzinn)-barium ist bei Raumtemperatur stabil. In siedendem THF beginnt die Zersetzung - unter Rotfärbung der Lösung - etwa nach einer Stunde.

3255 Ergebnis

Triphenylzinchlorid setzt sich mit Bariummetall in flüssigem Ammoniak in schneller Reaktion zu Bis(triphenylzinn)-barium und Bariumchlorid um. Aus dem Reaktionsgemisch kann die Metall-Zinn-Verbindung mit trockenem THF herausgelöst werden. Die Ausbeute an Bis(triphenylzinn)-barium beträgt 96.7% (bezogen auf eingesetztes Triphenylzinchlorid). Bis(triphenylzinn)-barium ist eine gelbe, amorphe Substanz. Bei Raumtemperatur ist sie unter Ausschluss von Luft und

Feuchtigkeit stabil. Die Verbindung zersetzt sich bei einer Temperatur von 70 bis 80°C in Hexaphenyldistannan und Bariummetall.

3256 Hexaphenyldistannan als Zwischenstufe

Versuch 14: Umsetzung von Triphenylzinnchlorid mit Bariummetall
im Molverhältnis 2 : 1

Apparatur: Wie bei Versuch 1.

32561 Versuchsführung und Bestimmung der Produkte

Die Umsetzung wurde analog Versuch 1 durchgeführt. Zur Umsetzung gelangten 7,71 g (20 mMol) Triphenylzinnchlorid und 1,385 g (10,08 mMol) Bariummetall. Als Reaktionsprodukte erhielt man:

1. Einen in THF unlöslichen Körper. Dieser wurde qualitativ als Bariumchlorid identifiziert.

2. Eine in THF lösliche, weisse, kristalline Verbindung (Identifizierung durch Mischschmelzpunkt (232°C) als Hexaphenyldistannan). Die Ausbeute betrug 6,81 g (97,3%, bezogen auf eingesetztes Triphenylzinnchlorid).

32562 Ergebnis

Triphenylzinnchlorid setzt sich mit Bariummetall in flüssigem Ammoniak im Molverhältnis 2 : 1 zu Hexaphenyldistannan und Bariumchlorid um. Die Ausbeute an Hexaphenyldistannan beträgt 97,3% (bezogen auf eingesetztes Triphenylzinnchlorid).

Versuch 15: Umsetzung von Hexaphenyldistannan mit Bariummetall
im Molverhältnis 1 : 1

Apparatur: Wie bei Versuch 1.

32563 Versuchsführung und Bestimmung der Produkte

Die Umsetzung wurde analog Versuch 1 durchgeführt. Eingesetzt wurden 3,50 g (5 mMol) Hexaphenyldistannan und ca. 100 ml flüssiger Ammoniak. In diese Mischung wurden 698,3 mg (5,08 mMol) Bariummetall gegeben. Als Reaktionsprodukt erhielt man eine THF-lösliche, gelbe Substanz. Ein geringer Reaktionsanteil war unlöslich (Verunreinigungen im Metall und geringe Bildung von Metallamid). Die Ausbeute an gelber Substanz betrug 4,02 g.

Von der gelben Substanz wurde eine Zusammensetzung $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{Ba}$ erwartet. Die anorganischen Bestandteile wurden quantitativ bestimmt.

Bestimmung des Bariums:

Einwaage: 879.1 mg, Auswaage: 235.9 mg $\text{BaSO}_4 = 139.0$ mg Ba; daher:
Gefunden: 15.79% Ba (berechnet 16.40% Ba).

Bestimmung des Zinns:

Einwaage: 879.1 mg, Auswaage: 308.2 mg $\text{SnO}_2 = 242.8$ mg Sn; daher:
Gefunden: 27.61% Sn (berechnet 28.35% Sn).

32564 Ergebnis

Setzt man Hexaphenyldistannan mit Bariummetall in flüssigem Ammoniak um, so erhält man in einer Ausbeute von 96.2% (bezogen auf eingesetztes Hexaphenyldistannan) Bis(triphenylzinn)-barium.

33. Darstellung von Metall-Zinn-Verbindungen $\text{M}(\text{SnPh}_3)_n$ aus Triphenylzinn-kalium Ph_3SnK und Metallchloriden MCl_n

331 Darstellung von Bis(triphenylzinn)-zink

Versuch 16: Umsetzung von Triphenylzinn-kalium mit Zinkchlorid im Molverhältnis 2 : 1

Apparatur: Bei der Umsetzung wurde die in Versuch 1 beschriebene, mit einer Einwurfbirne versehene Apparatur verwendet (s. Abb. 2).

3311 Versuchsführung

Der erste Teil des Versuches galt der Darstellung von Triphenylzinn-kalium (s. Versuch 4). Es wurden 7.130 g (18.52 mMol) Triphenylzinnschlorid in ca. 100 ml flüssigem Ammoniak mit metallischem Kalium bis zur dunklen Rotfärbung der Lösung umgesetzt. Der Verbrauch an Kalium betrug bei dieser Reaktion 1.50 g (38.36 mMol).

Zu der unter Ammoniakatmosphäre stehenden, stark gerührten Lösung wurde langsam festes Zinkchlorid gegeben (1.262 g, 9.26 mMol). Das Halogenid konnte mit der in Abb. 2 gezeigten Einwurfbirne in die Reaktionslösung eingeworfen werden.

Schon bei der Zugabe des ersten Drittels zeigte sich eine Umsetzung. Die dunkelrot gefärbte Reaktionslösung färbte sich unter heftigem Aufsieden des Reaktionsmediums gelb. Bei der Zugabe des restlichen Halogenids fiel ein gelber Niederschlag aus.

Die nach dem Abdestillieren des Ammoniaks zurückbleibende voluminöse Masse verlor erst nach 3 bis 4 Stunden das restliche Ammoniak. Zurück blieb ein gelbes, feinpulvriges Substanzgemisch.

Mit trockenem THF konnte das Gemisch in zwei Anteile zerlegt werden. Der in THF unlösliche Körper war schwach gelb gefärbt. Aus der THF-Lösung konnte eine gelb gefärbte, glasige Substanz gewonnen werden. Die Ausbeute an diesem Produkt betrug 6.79 g.

3312 Analyse der Produkte

Der in THF unlösliche Anteil wurde qualitativ als Kaliumchlorid bestimmt.

In der THF-löslichen, gelben Substanz wurde eine Zusammensetzung $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{Zn}$ vermutet. Eine quantitative Bestimmung der anorganischen Bestandteile wurde durchgeführt. Zur Zerstörung der organischen Reste wurde die Substanz mit heisser, konzentrierter Schwefelsäure behandelt.

Bestimmung des Zinns: Das Zinn wurde - nach Verdünnen der stark schwefelsauren Lösung mit Wasser - mit H_2S als Sulfid gefällt. Das Sulfid wurde abfiltriert, in einem Porzellantiegel zu SnO_2 verglüht und gewogen.

Einwaage: 811.5 mg, Auswaage: 316.5 mg SnO_2 = 249.3 mg Sn; daher:
Gefunden: 30.72% Sn (berechnet 31.02% Sn).

Bestimmung des Zinks: Das Zink wurde im Filtrat der Zinnfällung als ZnNH_4PO_4 gefällt, zu $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ verglüht und gewogen.

Einwaage: 811.5 mg, Auswaage: 157.7 mg $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ = 67.7 mg Zn; daher:
Gefunden: 8.34% Zn (berechnet 8.54% Zn).

3313 Molgewicht

Das Molekulargewicht wurde in einer Apparatur nach Swietoslawsky ebullioskopisch in THF ($K = 2,26$) unter Stickstoffatmosphäre ermittelt.

Es wurden folgende Werte gefunden:

Einwaage [mg]:	798.5	518.3
Siedepunktserhöhung ΔT [grad]:	0.104	0.068
Lösungsmittelmenge [g]:	23.92	23.56
Molekulargewicht:	725.4	731.0

Hieraus berechnet sich ein mittleres Molekulargewicht von 728.2. Für $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{Zn}$ errechnet sich ein Molekulargewicht von 765.4.

3314 Verhalten gegen Temperaturerhöhung

Die feste, gelbe Verbindung Bis(triphenylzinn)-zink zersetzte sich bei einer Temperatur von 90 bis 100°C unter Graufärbung in Hexaphenyldistannan und Zinkmetall. Das Hexaphenyldistannan wurde mit Benzol aus dem Reaktionsgemisch herausgelöst und durch Mischschmelzpunkt (232°C) identifiziert. Die zurückbleibende, dunkelgrau gefärbte Masse entwickelte mit verdünnter HCl Wasserstoff (Zinkmetall).

3315 Ergebnis

Triphenylzinn-kalium setzt sich mit wasserfreiem Zinkchlorid in flüssigem Ammoniak zu Bis(triphenylzinn)-zink und Kaliumchlorid um. Aus dem Reaktionsgemisch kann die Metall-Zinn-Verbindung mit trockenem THF herausgelöst werden. Die Ausbeute an Bis(triphenylzinn)-zink beträgt 95.9% (bezogen auf eingesetztes Triphenylzinn-kalium).

Bis(triphenylzinn)-zink ist eine gelbe, amorphe Substanz. Bei Raumtemperatur ist sie unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit stabil. Die Verbindung zersetzt sich bei einer Temperatur von 90 bis 100°C in Hexaphenyldistannan und Zinkmetall.

332 Darstellung von Bis(triphenylzinn)-cadmium

Versuch 17: Umsetzung von Triphenylzinn-kalium mit Cadmiumchlorid im Molverhältnis 2 : 1

Apparatur: Wie bei Versuch 16.

3321 Versuchsführung

Der erste Teil des Versuches galt der Darstellung von Triphenylzinn-kalium (s. Versuch 4). Es wurden 6.985 g (18.14 mMol) Triphenylzinchlorid in ca. 100 ml flüssigem Ammoniak mit metallischem Kalium bis zur dunklen Rotfärbung der Lösung umgesetzt. Der Verbrauch an Kalium betrug bei dieser Reaktion 1.45 g (37.08 mMol).

In diese Lösung wurden langsam 1.662 g (9.07 mMol) wasserfreies Cadmiumchlorid eingeworfen. Unter Aufsieden des Lösungsmittels fiel ein graugelber Niederschlag aus. Nach dem Abdestillieren des Ammoniaks blieb ein graugelbes Substanzgemisch zurück.

Mit trockenem THF wurde das Gemisch in zwei Anteile zerlegt. Der in THF unlösliche Körper war dunkelgrau gefärbt. Beim Einengen der schwach gelb gefärbten THF-Lösung fiel ein weisser, kristalliner Niederschlag aus, der abfiltriert wurde. Beim vollständigen Abziehen des Lösungsmittels erhielt man ein schwach gelb gefärbtes Produkt.

3322 Analyse der Produkte

Das in THF unlösliche Produkt löste sich zum Teil in Wasser auf. In der wässrigen Lösung konnte qualitativ Kaliumchlorid nachgewiesen werden. Der wasserunlösliche Anteil ging mit verdünnter Salzsäure unter Wasserstoffentwicklung in Lösung. In der sauren Lösung gelang anschliessend ein Cadmiumnachweis.

Die aus der THF-Lösung erhaltenen, weissen Kristalle konnten durch Mischschmelzpunkt (232°C) als Hexaphenyldistannan identifiziert werden.

Das schwach gelb gefärbte Produkt enthielt neben Kohlenstoff und Wasserstoff noch Zinn und Cadmium. Eine quantitative Bestimmung der anorganischen Bestandteile wurde durchgeführt. Die Substanz wurde mit heisser H_2SO_4 konz. behandelt und - nach Verdünnen mit Wasser - die beiden Metalle gemeinsam als Sulfid gefällt. Das Sulfidgemisch wurde abfiltriert und anschliessend mit gelben Schwefelammon digeriert. Dabei blieb das Cadmiumsulfid ungelöst zurück.

Bestimmung des Cadmiums: Das Cadmiumsulfid wurde in HCl konz. gelöst. Nach Neutralisation mit Ammoniak wurde das Cadmium mit Ammonphosphat gefällt und als $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$ zur Wägung gebracht.

Einwaage: 720.3 mg, Auswaage: 81.6 mg $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 46.0$ mg Cd; mithin:
Gefunden: 6.39% Cd (berechnet für $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{Cd}$ 13.84% Cd).

Bestimmung des Zinns: Das Zinn wurde nach Ansäuern der Thiostannatlösung mit HCl als Sulfid gefällt, zur SnO_2 verglüht und gewogen.

Einwaage: 720.3 mg, Auswaage: 283.2 mg $\text{SnO}_2 = 223.1$ mg Sn; mithin:
Gefunden: 30.98% Sn (berechnet für $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{Cd}$ 29.22% Sn).

Aus den gefundenen Werten konnte man ein Mischungsverhältnis von $\text{Cd}(\text{PhSn})_3 : (\text{Ph}_3\text{Sn})_2$ von 1 : 1.165 berechnen.

3323 Ergebnis

Bei der Umsetzung von Triphenylzinn-kalium mit Cadmiumchlorid in flüssigem Ammoniak tritt eine teilweise Reduktion des Metallchlorids zum Metall ein. Ein geringer Anteil reagiert jedoch anscheinend zu der gesuchten Cadmium-Verbindung ab. Eine Abtrennung der Metall-Zinn-Verbindung von den mitentstandenen Hexaphenyldistannan gelang noch nicht.

333 Darstellung von Bis(triphenylzinn)-quecksilber

Versuch 18: Umsetzung von Triphenylzinn-kalium mit Quecksilber(II)-chlorid im Molverhältnis 2 : 1

Apparatur: Wie bei Versuch 16.

3331 Versuchsführung

5.260 g (13.66 mMol) Triphenylzinnochlorid wurden in ca. 100 ml flüssigem Ammoniak solange mit Kaliummetall versetzt, bis eine klare, dunkelrote Lösung entstand (Verbrauch an Kalium 1.09 g = 27.88 mMol). In diese Lösung wurden langsam 1.852 g (6.83 mMol) Quecksilber(II)chlorid in fester Form eingeworfen. Dabei färbte sich das Reaktionsgemisch schwarz. Nach dem Abziehen des Ammoniaks blieb ein grauschwarzer Körper zurück, der sich mit THF in zwei Anteile trennen liess. Der unlösliche Rückstand hatte eine schwarzgraue Farbe. Aus der THF-Lösung konnte eine weisse kristalline Verbindung gewonnen werden (Ausbeute 4.55 g).

3332 Analyse der Produkte

Der schwarzgraue Körper löste sich zum Teil in Wasser auf. In der wässrigen Lösung konnte Kalium und Chlorid qualitativ nachgewiesen werden. Das zurückbleibende schwarze Produkt lief beim Schütteln zu einem metallischen Quecksilberkugeln zusammen.

Die THF-lösliche, weisse, kristalline Verbindung konnte durch Mischschmelzpunkt als Hexaphenyldistannan identifiziert werden.

3333 Ergebnis

Setzt man Triphenylzinn-kalium mit Quecksilber(II)chlorid in flüssigem Ammoniak um, so erhält man neben Kaliumchlorid und Quecksilbermetall mit einer Ausbeute von 95.3% (bezogen auf eingesetztes Triphenylzinn-kalium) Hexaphenyldistannan. Eine Bildung von Bis(triphenylzinn)-quecksilber konnte bei diesen Bedingungen nicht beobachtet werden.

334 Darstellung von Bis(triphenylzinn)-biscyclopentadienyl-titan

Versuch 19: Umsetzung von Triphenylzinn-kalium mit Biscyclopentadienyl-titandichlorid im Molverhältnis 2 : 1

Apparatur: Wie bei Versuch 16.

3341 Versuchsführung

4,963 g (12,89 mMol) Triphenylzinnschlorid wurden in ca. 100 ml flüssigem Ammoniak solange mit Kaliummetall versetzt, bis eine klare, dunkelrote Lösung entstand (Verbrauch an Kalium 1,04 g = 26,60 mMol). In diese Lösung wurden 1,603 g (6,45 mMol) $(C_5H_5)_2TiCl_2$ in fester Form eingeworfen. Dabei fiel unter Aufsieden des Reaktionsmediums ein grüner Niederschlag aus. Auch das Ammoniak färbte sich grün. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels blieb ein dunkelgrün gefärbtes Substanzgemisch zurück, das mit THF in zwei Anteile getrennt werden konnte. Der in THF unlösliche Körper war farblos. Aus der THF-Lösung konnte eine dunkelgrüne Substanz gewonnen werden. Die Ausbeute an diesem Produkt betrug 5,44 g.

3342 Analyse der Produkte

Der in THF unlösliche Anteil wurde qualitativ als Kaliumchlorid identifiziert.

In der THF-löslichen Substanz wurde eine Zusammensetzung $(C_5H_5)_2Ti(Ph_3Sn)_2$ vermutet. Eine quantitative Bestimmung der anorganischen Bestandteile wurde durchgeführt. Zur Zerstörung der organischen Reste wurde die Substanz mit heisser H_2SO_4 konz. behandelt.

Bestimmung des Zinns: Das Zinn wurde - nach Verdünnen der stark schwefelsauren Lösung mit Wasser - mit H_2S als Sulfid gefällt, zu SnO_2 verglüht und gewogen.

Einwaage: 916,8 mg, Auswaage: 319,5 mg SnO_2 = 251,7 mg Sn; mithin:
Gefunden: 27,45% Sn (berechnet 27,04% Sn).

Bestimmung des Titans: Das Titan wurde im Filtrat der Zinnfällung mit Ammoniak als Hydroxid gefällt, zu TiO_2 verglüht und gewogen.

Einwaage: 916,8 mg, Auswaage: 81,1 mg TiO_2 = 48,9 mg Ti; mithin:
Gefunden: 5,31% Ti (berechnet 5,46% Ti).

3343 Verhalten bei Temperaturerhöhung

Die feste, grüne Verbindung $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ zersetzte sich bei einer Temperatur von 130 bis 140°C unter Graufärbung der Substanz. Bei 195°C beobachtete man im HV eine Sublimation von Hexaphenyldistannan (Nachweis durch Mischschmelzpunkt). Zurück blieb eine schwarz gefärbte Masse. Beim Öffnen des Reaktionsgefäßes trat ein typischer Geruch nach höheren, polymerisierten Kohlenwasserstoffen auf. Der Rückstand entwickelte mit verdünnter HCl Wasserstoffgas.

3344 Ergebnis

Triphenylzinn-kalium setzt sich mit $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ in flüssigem Ammoniak zu $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{Ph}_3\text{Sn})_2$ und KCl um. Aus dem Reaktionsgemisch kann die Metall-Zinn-Verbindung mit trockenem THF herausgelöst werden. Die Ausbeute an $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{Ph}_3\text{Sn})_2$ beträgt 96,3% (bezogen auf eingesetztes Triphenylzinnkalium).

$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{Ph}_3\text{Sn})_2$ ist eine grüne Substanz. Bei Raumtemperatur ist sie unter Ausschluss von Luft stabil. Die Verbindung zersetzt sich bei einer Temperatur von 130-140°C unter Bildung von Hexaphenyldistannan, Titanmetall und polymeren Kohlenwasserstoffen.

34 Eigenschaften der Metall-Zinn-Verbindungen $\text{M}(\text{SnPh}_3)_n$

341 Einwirkung von Luft auf die in flüssigem Ammoniak gelösten Metall-Zinn-Verbindungen

3411 Oxydation der Kalium-Zinn-Verbindung

Versuch 20: Umsetzung von Triphenylzinn-kalium - gelöst in flüssigem Ammoniak - mit Luft

34111 Versuchsführung

3,50 g (5 mMol) Hexaphenyldistannan wurden in ca. 100 ml flüssigem Ammoniak solange mit Kaliummetall versetzt, bis eine dunkelrote Lösung von Triphenylzinn-kalium entstand (Verbrauch an Kalium 412 g (10,54 mMol)) (siehe Versuch 6).

Durch diese Lösung wurde Luft geleitet. Dabei hellte sich die rote Lösung auf und wurde nach 2 bis 3 Minuten farblos; gleichzeitig fiel ein weißer Niederschlag aus. Nach dem Abdestillieren des Ammoniaks wurde der feste, weisse Rückstand in einer Soxhlet-Apparatur mit feuchtem Benzol extrahiert. Ungelöst blieb eine grauweiße Substanz zurück. Beim Einengen der benzolischen Lösung erhielt man

ein weisses Produkt,

Durch fraktionierte Kristallisation aus Äthanol konnte aus dem benzollöslichen Produkt ein weisser Stoff isoliert werden, der nach Umkristallisation aus Benzol einen Schmelzpunkt von 119 bis 120°C besass. Der zurückbleibende in Äthanol schlecht lösliche Körper konnte durch fraktionierte Kristallisation aus Benzol in zwei Reinstoffe getrennt werden. Der Hauptanteil bestand aus einer weissen, kristallinen Verbindung vom Schmelzpunkt 230°C. Die zweite, in geringer Menge gewonnene Verbindung war ebenfalls weiss und kristallin; ihr Schmelzpunkt betrug 224°C.

34112 Identifizierung der Produkte

Der in Benzol unlösliche Anteil der Reaktion löste sich mit stark alkalischer Reaktion in Wasser auf (KOH).

Die drei, in Benzol löslichen Verbindungen der Reaktion konnten durch Mischschmelzpunkt identifiziert werden. Es handelte sich dabei um Triphenylzinnhydroxid (FP. 119 bis 120°C), Hexaphenyldistannan (FP. 232°C) und Tetraphenylzinn (FP. 224°C).

34113 Ergebnis

Bei der Behandlung von Triphenylzinn-kalium - gelöst im flüssigen Ammoniak - mit Luft und der anschliessenden Aufarbeitung mit feuchtem Benzol werden folgende Substanzen erhalten: KOH, Ph_3SnOH , $\text{Ph}_3\text{Sn-SnPh}_3$ und Ph_4Sn .

3412 Oxydation der Erdalkalimetall-Zinn-Verbindungen

Versuche 21-23: Umsetzung von Bis(triphenylzinn)-calcium (-strontium, -barium) - gelöst in flüssigem Ammoniak - mit Luft

34121 Versuchsführung

Die Versuche wurden analog Versuch 20 durchgeführt. Die Erdalkali-metall-Zinn-Verbindungen wurden aus Hexaphenyldistannan und den entsprechenden Erdalkalimetallen in flüssigem Ammoniak dargestellt (s. Versuche 9, 12, 15).

Folgende Übersicht gibt die Einwaagen wieder:

Versuch:	21(Ca)	22(Sr)	23(Ba)
$\text{Ph}_3\text{Sn-SnPh}_3[\text{g}]$	3.50	3.50	3.50
mMol	5	5	5
Metall[mg]	206	448	701
mMol	5.14	5.11	5.10

Bei der Aufarbeitung der Reaktionsprodukte mit feuchtem Benzol erhielt man - neben einer benzolunlöslichen Substanz - eine kristalline, weisse Verbindung vom Schmelzpunkt 229 bis 230°C.

Die Ausbeute an dieser Substanz betrug bei den einzelnen Versuchen:

Versuch 21 (Ca): 3.25 g.

Versuch 22 (Sr): 3.32 g.

Versuch 23 (Ba): 3.28 g.

34122 Identifizierung der Produkte

Die in Benzol unlöslichen Produkte wurden qualitativ als die entsprechenden Metallhydroxide identifiziert (qualitativer Nachweis der Metallionen und der Alkalität in wässriger Lösung).

Die benzollösliche, kristalline Verbindung wurde durch Mischschmelzpunkt als Hexaphenyldistannan identifiziert.

34123 Ergebnis

Bei der Behandlung von Lösungen der Erdalkalimetall-Zinn-Verbindungen in flüssigem Ammoniak mit Luft und der anschliessenden Aufarbeitung mit nassem Benzol erhält man - neben dem entsprechenden Metallhydroxid - Hexaphenyldistannan. Die Ausbeute an dieser Substanz (bezogen auf die eingesetzte Metall-Zinn-Verbindung) beträgt:

Calcium-Verbindung: 92.9%.

Strontium-Verbindung: 94.9%.

Barium-Verbindung: 93.7%.

3413 Oxydation der Zink-Zinn-Verbindung

Versuch 24: Umsetzung von Bis(triphenylzinn)-zink - gelöst in flüssigem Ammoniak - mit Luft

34131 Versuchsführung mit Identifizierung der Produkte

Durch Umsetzung von Triphenylzinn-kalium (dargestellt aus 3.69 g (9.58 mMol) Triphenylzinnechlorid und 791 mg (20.23 mMol) Kaliummetall) mit 639.2 mg (4.79 mMol) Zinkchlorid wurde nach Versuch 16 Bis(triphenylzinn)-zink dargestellt. Die Umsetzung mit Luft erfolgte analog Versuch 20. Als Reaktionsprodukt erhielt man - neben einem nicht weiter untersuchten benzolunlöslichen Körper - eine kristalline, benzollösliche, weisse Verbindung vom Schmelzpunkt 229°C. Diese Substanz wurde durch Mischschmelzpunkt als Hexaphenyldistannan identifiziert. Die Ausbeute betrug 3.21 g (95.7%, bezogen auf eingesetzte Metall-Zinn-Verbindung).

34132 Ergebnis

Bei der Behandlung einer Lösung von Bis(triphenylzinn)-zink in flüssigem Ammoniak mit Luft und der anschliessenden Aufarbeitung mit nassem Benzol erhält man in einer Ausbeute von 95.7% (bezogen auf eingesetztes Bis(triphenylzinn)-zink) Hexaphenyldistannan.

342 Verhalten gegen protonenaktive Agentien

3421 Verhalten gegen Wasser

Versuch 25: Umsetzung von Triphenylzinn-natrium mit Wasser

Apparatur: Ein Zersetzungskölbchen mit Rührmagnet war über eine Ausfrierfalle mit der HV-Apparatur verbunden.

34211 Versuchsführung und Bestimmung der Produkte

In das Zersetzungskölbchen wurden 658.3 mg (1.76 mMol) Triphenylzinn-natrium eingewogen. Nach dem Evakuieren wurden aus dem Tropftrichter langsam ca. 5 ml sauerstoff-freies Wasser zugetropft. Es setzte augenblicklich eine Gasentwicklung ein; nach ca. 10 Minuten war die Reaktion beendet. Nach Einfrieren des Reaktionsgemisches mit flüssigem Stickstoff wurde die gebildete Menge Gas - offenbar Wasserstoff, da sie sich nicht kondensieren liess - nach dreimaligem Ausfrieren mit flüssigem Stickstoff getöplert und gasvolumetrisch bestimmt. Folgende Werte wurden gefunden:

Einwaage: 1.76 mMol (658.3 mg) Ph_3SnNa .

T: 296.3°K.

p: 46.7 Torr.

v: 342.5 ml.

Gefunden: 0.866 mMol H_2 ; Molverhältnis $\text{Ph}_3\text{SnNa} : \text{H}_2 = 2 : 0.98$.

Im Reaktionsgemisch wurde die gebildete Natronlauge (s. Versuch 1) mit 0.1n HCl titriert.

Einwaage: 1.76 mMol Ph_3SnNa , Auslauf: 17.45 ml 0.1n HCl; mithin:

Gefunden: 1.745 mMol NaOH; Molverhältnis $\text{Ph}_3\text{SnNa} : \text{NaOH} = 2 : 1.98$.

Aus der Reaktionsmischung konnte mit Benzol ein weisser, kristalliner Stoff herausgelöst werden. Durch Mischschmelzpunkt wurde diese Verbindung als Hexaphenyldistannan identifiziert. Die Substanz wurde quantitativ gesammelt, getrocknet und gewogen.

Einwaage: 1.76 mMol Ph_3SnNa , Auswaage 609.3 mg $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2$; mithin:

Gefunden: 0.870 mMol $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2$; Molverhältnis $\text{Ph}_3\text{SnNa} : (\text{Ph}_3\text{Sn})_2 = 2 : 0.98$.

34212 Ergebnis

Die Zersetzung von Triphenylzinn-natrium mit Wasser führt unter Bildung von Natronlauge und unter Entwicklung von $\frac{1}{2}$ Mol Wasserstoff zu Hexaphenyldistannan.

Versuch 26: Umsetzung von Triphenylzinn-kalium mit Wasser

34213 Versuchsführung und Bestimmung der Produkte

Der Versuch lief analog Versuch 25 ab. Es wurden auch die analogen Produkte gefunden und bestimmt.

Bestimmung des Wasserstoffs:

Einwaage: 1.59 mMol (619.1 mg) Ph_3SnK .

T: 295.8°K.

p: 40.8 Torr.

v: 343.5 ml.

Gefunden: 0.759 mMol H_2 ; Molverhältnis $\text{Ph}_3\text{SnK} : \text{H}_2 = 2 : 0.95$.

Bestimmung der Kalilauge:

Einwaage: 1.59 mMol Ph_3SnK , Auslauf: 15.37 ml 0.1n HCl; mithin:

Gefunden: 1.537 mMol KOH; Molverhältnis $\text{Ph}_3\text{SnK} : \text{KOH} = 2 : 1.93$.

Bestimmung des Hexaphenyldistannans:

Einwaage: 1.59 mMol Ph_3SnK , Auswaage: 544.9 mg $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2$; mithin:

Gefunden: 0.778 mMol $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2$; Molverhältnis $\text{Ph}_3\text{SnK} : (\text{Ph}_3\text{Sn})_2 = 2 : 0.98$.

34214 Ergebnis

Die Zersetzung von Triphenylzinn-kalium mit Wasser führt unter Bildung von Kalilauge und unter Entwicklung von $\frac{1}{2}$ Mol Wasserstoff zu Hexaphenyldistannan.

3422 Verhalten gegen feuchtes Methanol

Versuch 27: Umsetzung von Bis(triphenylzinn)-calcium mit feuchtem Methanol

Apparatur: Wie bei Versuch 25.

34221 Versuchsführung und Bestimmung der Produkte

Der Versuch lief analog Versuch 25 ab. Bei der Zugabe des feuchten Methanols trat nur eine langsame Wasserstoffentwicklung auf (die Substanz war stark hydrophob). Nach 24 Stunden war die Wasserstoffentwicklung beendet. Das Gas wurde abgetöplert und gasvolumetrisch bestimmt.

Bestimmung des Wasserstoffs:

Einwaage: 1.10 mMol (818.1 mg) $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{Ca}$.

T: 296.8°K.

p: 55.2 Torr.

v: 345.5 ml.

Gefunden: 1.03 mMol H_2 ; Molverhältnis $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{Ca} : \text{H}_2 = 1 : 0.93$.

Aus der alkalischen Reaktionslösung konnte Hexaphenyldistannan gewonnen und qualitativ durch Mischschmelzpunkt nachgewiesen werden.

34222 Ergebnis

Bei der Umsetzung von Bis(triphenylzinn)-calcium mit nassem Methanol tritt eine langsame Wasserstoffentwicklung ein. Das Molverhältnis von entwickeltem Wasserstoff zur Metall-Zinn-Verbindung beträgt 0.93 : 1. In der Reaktionsmischung findet sich nach der Umsetzung Hexaphenyldistannan.

Versuch 28: Umsetzung von Bis(triphenylzinn)-strontium mit feuchtem Methanol

34223 Versuchsführung und Bestimmung der Produkte

Die Umsetzung lief analog Versuch 27 ab. Der in einer Reaktionsdauer von 24 Stunden gebildete Wasserstoff wurde abgetöplert und bestimmt.

Bestimmung des Wasserstoffs:

Einwaage: 0.93 mMol (732.6 mg) $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{Sr}$,

T: 297.3°K.

p: 45.6 Torr.

v: 345.6 ml.

Gefunden: 0.850 mMol H_2 ; Molverhältnis $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{Sr} : \text{H}_2 = 1 : 0.92$.

Aus der alkalischen Reaktionslösung konnte Hexaphenyldistannan gewonnen und durch Mischschmelzpunkt nachgewiesen werden.

34224 Ergebnis

Bei der Umsetzung von Bis(triphenylzinn)-strontium mit nassem Methanol tritt eine langsame Wasserstoffentwicklung ein. Das Molverhältnis von entwickeltem Wasserstoff zur Metall-Zinn-Verbindung beträgt 0.92 : 1. In der Reaktionsmischung findet sich nach der Umsetzung Hexaphenyldistannan.

Versuch 29: Umsetzung von Bis(triphenylzinn)-barium mit feuchtem Methanol

34225 Versuchsführung und Bestimmung der Produkte

Die Umsetzung lief analog Versuch 27 ab. Das in einer Reaktionsdauer von 24 Stunden gebildete Gas wurde abgetöplert und bestimmt.

Bestimmung des Wasserstoffs:

Einwaage: 1.02 mMol (854.6 mg) $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{Ba}$.

T: 299.4°K.

p: 74.6 Torr.

v: 245.1 ml.

Gefunden: 0.98 mMol H_2 ; Molverhältnis $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{Ba} : \text{H}_2 = 1 : 0.96$.

Aus der alkalischen Reaktionslösung konnte Hexaphenyldistannan gewonnen und qualitativ durch Mischschmelzpunkt nachgewiesen werden.

34226 Ergebnis

Bei der Umsetzung von Bis(triphenylzinn)-barium mit nassem Methanol tritt eine langsame Wasserstoffentwicklung ein. Das Molverhältnis von entwickeltem Wasserstoff zur eingesetzten Metall-Zinn-Verbindung beträgt 0,96 : 1. In der Reaktionslösung findet sich nach der Umsetzung Hexaphenyldistannan.

Versuch 30: Umsetzung von Bis(triphenylzinn)-zink mit feuchtem Methanol

34227 Versuchsführung und Bestimmung der Produkte

Die Umsetzung lief analog Versuch 27 ab. Das in einer Reaktionsdauer von 24 Stunden gebildete Gas wurde abgetöplert und bestimmt.

Bestimmung des Wasserstoffs:

Einwaage: 0,96 mMol (736,8 mg) $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{Zn}$.

T: 294,7°K.

p: 66,9 Torr.

v: 248,4 ml.

Gefunden: 0,904 mMol H_2 ; Molverhältnis $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{Zn} : \text{H}_2 = 1 : 0,94$.

Aus dem Reaktionsgemisch konnte mit Benzol Hexaphenyldistannan herausgelöst und durch Mischschmelzpunkt identifiziert werden.

34228 Ergebnis

Bei der Umsetzung von Bis(triphenylzinn)-zink mit nassem Methanol tritt eine langsame Wasserstoffentwicklung ein. Das Molverhältnis vom entwickelten Wasserstoff zur eingesetzten Metall-Zinn-Verbindung beträgt 0,94 : 1. In der Reaktionsmischung findet sich nach der Umsetzung Hexaphenyldistannan.

3423 Verhalten gegen Chlorwasserstoff

Versuch 31: Umsetzung von Triphenylzinn-kalium mit trockenem Chlorwasserstoff

34231 Versuchsführung und Bestimmung der Produkte

496,5 mg (1,31 mMol) Triphenylzinn-kalium wurden unter Ausschluss von Luft in eine Falle eingewogen und an die HV-Apparatur angeschlossen. Nach dem Eva-

kuieren wurden ca. 5 ml trockenes HCl auf die Metall-Zinn-Verbindung aufkondensiert. Beim Auftauen des Chlorwasserstoffs trat heftige Reaktion ein. Nach dem Einfrieren des überschüssigen Chlorwasserstoffs wurde das nichtkondensierte Gas - offenbar Wasserstoff - abgetöplert und bestimmt.

Bestimmung des Wasserstoffs:

Einwaage: 1.31 mMol (496.5 mg) Ph_3SnK .

T: 297.8°K.

p: 46.2 Torr.

v: 248.1 ml.

Gefunden: 0.617 mMol H_2 ; Molverhältnis $\text{Ph}_3\text{SnK} : \text{H}_2 = 2 : 0.94$.

Aus dem Reaktionsrückstand konnte Hexaphenyldistannan gewonnen und durch Mischschmelzpunkt identifiziert werden.

34232 Ergebnis

Triphenylzinn-kalium reagiert in fester Form mit trockenem Chlorwasserstoff unter Wasserstoffentwicklung ab. Das Molverhältnis von entwickeltem Wasserstoff zur eingesetzten Metall-Zinn-Verbindung beträgt dabei 0.94 : 1. Als weiteres Umsetzungsprodukt findet man Hexaphenyldistannan.

343 Verhalten gegen Triphenylzinn-wasserstoff

Versuch 32: Umsetzung von Triphenylzinn-kalium mit Triphenylzinn-wasserstoff

Apparatur: 250 ml Dreihalskolben, Rückflusskühler, Tropftrichter und Stickstoffeinleitrohr.

3431 Versuchsführung

1.125 mg (2.89 mMol) Triphenylzinn-kalium wurden in dem - mit Stickstoff gefüllten - Dreihalskolben eingewogen. Durch den Tropftrichter wurden ca. 1.4 g (3.99 mMol) Triphenylzinn-wasserstoff, gelöst in 50 ml THF, auf die feste Metall-Zinn-Verbindung getropft. Innerhalb von 5 Minuten ging die Metall-Zinn-Verbindung mit gelber Farbe in Lösung. Eine Reaktion konnte bei Zimmertemperatur nicht festgestellt werden. Beim Erhöhen der Temperatur zum Siedepunkt des THF färbte sich die Lösung rot (Zersetzung der Kalium-Verbindung; s. Versuch 4).

Das THF wurde nach einer Reaktionszeit von 4 Stunden abdestilliert und ca. 30 ml Diäthyläther auf das Reaktionsgemisch gegeben. Nach dem Abfiltrieren (unter Luftausschluss) von der ungelöst zurückbleibenden Metall-Zinn-Verbindung wurde die ätherische Lösung eingeengt. Zurück blieb eine syrupartige, gelbe Masse. Diese wurde unter Luftausschluss im HV destilliert. Bei 169°C/HV destillierte eine farblose Flüssigkeit über (Siedepunkt von Triphenylzinn-wasserstoff 169°C/HV; s. Seite 21). Die Ausbeute betrug 0.9 g (64.2% des eingesetzten Produkts). Die restlichen 35.8% Ph_3SnH haben sich - dem Reaktionsverlauf nach zu schliessen - nicht mit Triphenylzinn-kalium umgesetzt, sondern reagierten während der Umsetzung mit Spuren von Luftsauerstoff zu Hexaphenyldistannan⁵⁾.

3432 Ergebnis

Triphenylzinn-wasserstoff reagiert - gelöst in THF - nicht mit Triphenylzinn-kalium.

4.

Zusammenfassung

41 Darstellung von Metall-Triphenylzinn-Verbindungen

411 Aus Triphenylzinnchlorid

Die Darstellung von Metall-Zinn-Verbindungen gelang durch Umsetzung von Triphenylzinnchlorid Ph_3SnCl mit Lösungen von Metallen M in flüssigem Ammoniak. Die Reaktionen verliefen über die Stufe des Hexaphenyldistannans:



$n = 1, \text{ M} = \text{Na}, \text{ K}.$

$n = 2, \text{ M} = \text{Ca}, \text{ Sr}, \text{ Ba}.$

Die Metall-Zinn-Verbindungen konnten aus dem Reaktionsgemisch mit trockenem THF herausgelöst und in Substanz gefasst werden.

412 Aus Triphenylzinn-kalium

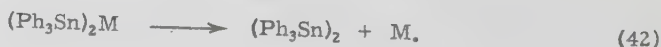
Eine weitere Darstellungsart wurde in der Reaktion von Triphenylzinn-kalium Ph_3SnK mit wasserfreien Metallchloriden MCl_2 in flüssigem Ammoniak aufgefunden:



$\text{M} = \text{Zn}, (\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}.$

Diese neuartigen Metall-Zinn-Verbindungen konnten ebenfalls mit trockenem THF aus dem Umsetzungsgemisch herausgelöst und in Reinsubstanz gefasst werden.

Versuche mit CdCl_2 und HgCl_2 führten schon während der Umsetzung mit Triphenylzinn-kalium zu einer teilweisen (Cadmium) oder zu einer vollkommenen (Quecksilber) Zersetzung der gebildeten Metall-Zinn-Verbindung. Als Zerfallsprodukt fand man neben Hexaphenyldistannan das entsprechende Metall:



$\text{M} = \text{Cd}, \text{ Hg}.$

42 Eigenschaften der Metall-Triphenylzinn-Verbindungen

421 Allgemeine Eigenschaften

Die in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen sind, mit Ausnahme des $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, das grün gefärbt ist, gelbe, amorphe Substanzen. Sie sind bei Zimmertemperatur unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit stabil.

Die Molekulargewichtsbestimmung (ebullioskopische Messung) bei der Kalium-, Barium- und Zinn-Verbindung ergab eine monomere Lösungsform der betreffenden Substanz in THF.

422 Verhalten gegen Luft

Mit Luft reagierten die Metall-Zinn-Verbindungen unter Selbstentzündung. Dabei wurden die Substanzen vollkommen zerstört.

Die langsame Oxydation lieferte bei den zweiwertigen Metall-Zinn-Verbindungen Hexaphenyldistannan und das entsprechende Metalloxid:

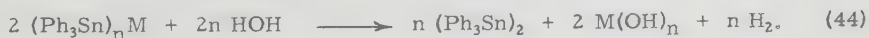


$\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Zn}.$

Bei den Alkalimetall-Verbindungen konnte die obige Reaktion ebenfalls beobachtet werden. Als weitere Oxydationsprodukte wurden bei diesen Verbindungen noch Triphenylzinnhydroxid und dessen Zerfallsprodukte Tetraphenylzinn und Diphenylzinnoxid gefunden.

423 Verhalten gegen Wasser

Die Reaktion mit Wasser lief bei den untersuchten Metall-Zinn-Verbindungen unter Wasserstoffentwicklung ab. Die weiteren Hydrolyseprodukte waren Hexaphenyldistannan und das entsprechende Metallhydroxid:



$n = 1, \text{M} = \text{Na}, \text{K}.$

$n = 2, \text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Zn}.$

424 Verhalten gegen Temperaturerhöhung

Bei erhöhter Temperatur zersetzten sich die Metall-Zinn-Verbindungen. Als Zersetzungsprodukte erhielt man das entsprechende Metall und Hexaphenyldistannan;



$n = 1, \text{ M} = \text{Na}, \text{ K}.$

$n = 2, \text{ M} = \text{Ca}, \text{ Sr}, \text{ Ba}, \text{ Zn}.$

5.

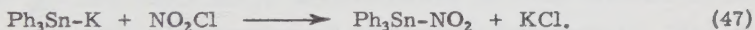
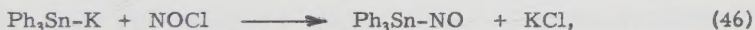
Ausblick

51 Umsetzung von Triphenylzinn-kalium mit Metallhalogeniden

Durch die Umsetzung von Triphenylzinn-kalium mit wasserfreien Metallhalogeniden lassen sich vermutlich noch mehr neuartige Metall-Zinn-Verbindungen darstellen. Eigene Vorversuche zeigten bei der Umsetzung von Triphenylzinn-kalium in flüssigem Ammoniak mit MgCl_2 , SnCl_2 , PbCl_2 , AlCl_3 , NiCl_2 und CoCl_2 bereits sehr ermutigende Ansätze.

52 Umsetzung von Triphenylzinn-kalium mit Nichtmetallhalogeniden

Neben der Reaktion mit Metallhalogeniden könnte auch eine Umsetzung von Nichtmetallhalogeniden mit Triphenylzinn-kalium zu neuartigen Verbindungen führen. Als Beispiel seien hier die Reaktionen mit NOCl und NO_2Cl angeführt, die bei entsprechenden Bedingungen vielleicht Nitroso- oder Nitrokörper des Triphenylzinns ergäben:



53 Umsetzungen von Metall-Zinn-Verbindungen mit Lewis-säuren

Eine interessante Reaktionsart wäre die Umsetzung von Metall-Zinn-Verbindungen mit Lewis-säuren. Da die Metall-Zinn-Verbindungen in der Lage sind, heterolytisch in Ionen aufzuspalten:



müsste zu erwarten sein, dass das Triphenylzinnanion, als Lewis-base, mit starken Lewis-säuren (z. B. BF_3) neuartige Komplexe bildet:

